Marseille 1971

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Henri SAÏSSE
Ingénieur ENSEEG
Licencié ès-Sciences

DESIONISATION ET CRISTALLISATION DES GELS D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM ROLE DE LA DOUBLE COUCHE IONIQUE.

Soutenue le 8 Février 1971, devant la Commission d'Examen

M.	A.	JULG	*Président*
MM.	R.	KERN	*Examinateurs*
	M.	LAFFITTE	
	J.	COHEN	*Invité*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547005_0001

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Henri SAÏSSE
Ingénieur ENSEEG
Licencié ès-Sciences

DESIONISATION ET CRISTALLISATION DES GELS D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM ROLE DE LA DOUBLE COUCHE IONIQUE.

Soutenue le 8 Février 1971, devant la Commission d'Examen

M.	A.	JULG	*Président*
MM.	R.	KERN	*Examinateurs*
	M.	LAFFITTE	
	J.	COHEN	*Invité*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

FACULTE DES SCIENCES DE MARSEILLE

Doyens Honoraires : MM. R. MARCHAUD, G. CORROY, P. CHOUX

Professeurs Honoraires : MM. R. MARCHAUD, G. PETIT, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT, P. CHOUX, G. LIANDRAT, R. CERIGHELLI, G. CORROY, L. ROYER, P. VINCENSINI

Doyen : M. G. BODIOU Vice - Doyen : M. A. GUILLEMONAT

Secrétaire Général : M. C. MOYNAULT

PERSONNEL ENSEIGNANT

MATHEMATIQUES

Professeurs et maîtres de conférences

MM.	P. BILLARD	Analyse fonctionnelle
	A. BLANCHARD	Théorie analytique des nombres
Mme	C. BLANCHARD	Mathématiques
	G. BODIOU	Probabilités et statistiques
	M. BONNEAU	Astronomie
	F. BOREL	Géométrie
	R. BOUDET	Mécanique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
Mle	C. CLARION	Mécanique des milieux déformables
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	L. FOURES	Algèbre
	R. FRAISSE	Logique
	A. GILLET	Arithmétique
	H. GUENOCHE	Mécanique des fluides
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	G. RAUZY	Théorie algébrique des nombres
	JM.SOURIAU	Physique mathématique
	J. VALENSI	Mécanique des fluides

Professeur associé

E. BROCHER	Aérodynamique

Chargés d'enseignement

G. FARDOUX	Mathématiques
G. GIRAUD	Mathématiques
B. MORIN	Topologie différentielle

PHYSIQUE

M. BENARROCHE	Physique
M. BIZOUARD	Physique des solides ioniques

P. BOUSQUET	Optique
M. CADILHAC	Physique mathématique appliquée
L. CAPELLA	Physique cristalline
H. CHANTREL	Spectroscopie atomique
R. COULON	Physique des intéractions moléculaires
JP.DAVID	Photoélectricité
Y. DOUCET	Thermodynamique
J. HENNEQUIN	Electronique du solide
R. GARRON	Emission électronique
M. GILLET	Microscopie et diffraction électronique
R. GUERMEUR	Electronique
J. HERVE	Electronique
C. JAUSSERAN	Physique expérimentale
D. MALE	Physique moléculaire et atomique
J. MANDELBROJT	Physique théorique
S. MARTINAZZI	Photoélectricité
H. MERDY	Physique
R. MERICOUX	Physique des liquides
M. PERROT	Electricité et héliotechnique
P. PESTEIL	Physique M.P.
R. PETIT	Optique électromagnétique
R. PHILIP	Physique M.P.
G. RASIGNI	Physique
P. ROUARD	Physique générale
L. SIDERIADES	Automatique-dynamique théorique et appliquée
Mme M. SIRUGUE	Physique théorique et particules élémentaires
J. TROMPETTE	Electrotechnique
A. VISCONTI	Physique fondamentale

CHIMIE

M. BERTRAND	Synthèse organique
H. BODOT	Chimie organique structurale
J. CABANE	Métallurgie
G. CARPENI	Chimie minérale
S. COMBET	Physico chimie ionique et moléculaire
M. DELAAGE	Physico chimie biologique
P. DESNUELLE	Biochimie
C. FEUGEAS	Synthèse organique
M. FOUGEREAU	Biochimie
A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
A. JULG	Chimie théorique
M. LAFFITTE	Chimie générale
Mle L. LAGARDE	Chimie minérale
JC.MAIRE	Chimie des organo métalliques
G. MARCHIS-MOUREN	Biochimie
J. METZGER	Chimie organique
M. NAUDET	Chimie des corps gras
H. PATIN	Chimie générale
L. PUJOL	Chimie structurale théorique
L. SARDA	Biochimie
R. STREIFF	Chimie minérale
JM.SURZUR	Chimie organique
H. TACHOIRE	Thermochimie
JC.TRAYNARD	Chimie industrielle
E. VINCENT	Chimie organique
B. WAEGELL	Stéréochimie

Professeur associé

J. HURWIC	Chimie minérale

SCIENCES NATURELLES

	M. ABELOOS	Biologie générale
	R. AMAR	Zoologie marine
	JP.BELAICH	Microbiologie
Mle	F. CATZIGRAS	Géologie historique
Mle	R. CHANDEBOIS	Morphogénétique animale
	J. CHOUTEAU	Physiologie appliquée
	J. CRESP	Biologie expérimentale
	L. DEVEZE	Ecologie des micro organismes
	M. DUSSARDIER	Physiologie générale
Mme	ML.FURNESTIN	Biologie animale - plancton
Mle	S. GUEIRARD	Petrologie
	J. GIUDICELLI	Biologie animale - écologie
	C. GOUVERNET	Géologie appliquée
	M. HUGON	Psychophysiologie générale
	R. KERN	Minéralogie - cristallographie
	A. LAVAGNE	Phytoscociologie et cartographie végétale
	R. NEGRE	Ecologie et taxinomie végétales
	G. NOAT	Physiologie cellulaire et végétale
	J. PAILLARD	Psychophysiologie générale
Mle	M. PICHENOT	Biologie végétale
	A. PONS	Botanique historique et palynologie
	P. QUEZEL	Botanique générale
	C. ROMAN	Neurophysiologie générale
	C. SIMON	Physiologie animale
	J. SOUGY	Géologie structurale
Mme	S. TAXY	Géologie historique et paléontologie
	F. TESSIER	Sédimentologie continentale
	L. VINCENTE	Biologie marine
	N...	Zoologie
	N...	Botanique

A Odette,
et Ghislaine,

à mes Parents.

Monsieur Le Professeur R. KERN a dirigé ce travail, il n'a cessé en chemin de me prodiguer ses conseils et ses encouragements, je voudrais lui exprimer ici ma plus profonde gratitude.

Je remercie très vivement Monsieur Le Professeur A. JULG qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse, ainsi que Monsieur Le Professeur M. LAFFITTE qui a bien voulu en faire partie.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. COHEN, Chef de Section au Laboratoire Péchiney CA/RP de Gardanne, qui a orienté et suivi la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier la Compagnie PECHINEY qui m'a permis financièrement, pendant deux ans, de poursuivre cette étude, et, qu'il me soit permis d'exprimer à : Monsieur D. BERNARD, Chef du Service central de recherche, Monsieur M. JAMEY, Directeur du Centre d'Etude de l'Alunine, Monsieur H. MERCIER, Ingénieur en Chef des Fabrications de l'Alumine, l'expression de toute ma gratitude.

Je voudrais remercier également le personnel du Laboratoire Péchiney CA/RP de Gardanne, mon ami thésard A. ADJEMIAN, les chercheurs et techniciens du Laboratoire des Mécanismes de Croissance Cristalline (Faculté Saint-Jérôme), en particulier Madame DOUGNY dactylo, et Monsieur BONISCHOT dessinateur, pour leur aide amicale et leur sollicitude.

TABLE DES MATIERES

I - INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE page 1

I.1 - Introduction page 2

I.2 - Structure des hydroxydes d'aluminium page 4

I.2.1 - Morphologie des gels d'alumine page 4
I.2.2 - Structure des trihydroxydes d'aluminium (bayerite - hydrargillite - nordstrandite) page 6
I.2.3 - Structure des oxydes hydroxydes (boehmite - diaspore) page 11

I.3 - Préparations et facteurs d'évolution des gels d'hydroxyde d'aluminium page 15

I.4 - Conclusion page 17

II - METHODES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE page 19

II.1 - Préparation des gels page 20

II.2 - Traitement des gels page 22

II.2.1 - Electrodialyse page 22
II.2.2 - Dialyse page 30
II.2.3 - Mûrissement page 33

II.3 - Examens des gels page 34

II.3.1 - Analyses chimiques page 34
II.3.2 - Examens physiques page 35

III - ORIENTATION DE L'ETUDE page 38

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX page 41

IV.1 - Cinétiques de désionisation par électrodialyse des suspensions de gel et examens des produits page 41

IV.1.1 - Introduction page 42
IV.1.2 - Précipitation des suspensions page 43
IV.1.3 - Conditions d'électrodialyse page 43
IV.1.4 - Allure des cinétiques de désionisation des suspensions de gel en ED page 44
IV.1.5 - Evolution du pH des suspensions page 46
IV.1.6 - Examen R.X des gels désionisés page 47
IV.1.7 - Ajustement des courbes cinétiques à une équation de la forme $C = (C_o - C_p)\, e^{-at} + C_p$ page 47
IV.1.8 - Effet du pH sur les cinétiques de désionisation en électrodialyse, équation du faisceau des courbes cinétiques page 51
IV.1.9 - Conclusion page 56

IV.2 - Cinétiques de dialyses isothermes à pH contrôlé, et mûrissement des suspensions de gel. Evolution cristalline des produits au cours du traitement. page 58

IV.2.1 - Introduction page 58
IV.2.2 - Gels précipités à pH 5,5 page 60
IV.2.3 - " " " pH 8,5 page 71
IV.2.4 - Conclusion page 79

V - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS page 80

V.1 - Modèle du gel d'alumine en suspension page 81

V.1.1 - Structure du gel amorphe page 81
V.1.2 - Origine de la charge de surface de l'hydroxyde en suspension page 83

V.1.3 - Structure de la double couche ionique page 84

V.2 - PCN de l'hydroxyde d'aluminium potentiel ψ_o d'interface page 88

V.3 - Notion de surface activée du gel amorphe page 88

V.4 - Interprétation des résultats expérimentaux page 89

V.4.1 - Cinétiques de désionisation en électrodialyse page 91
V.4.2 - Désionisation à pH contrôlé page 95
V.4.3 - Evolution cristalline des gels page 97

VI - CONCLUSIONS page 99

VII - APPENDICES page 102

VII.1 - L'électrodialyse, éléments de théorie page 103

VII.2 - Théorie cinétique de la double couche électrochimique page 108

VIII - BIBLIOGRAPHIE page 117

I - INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE

I - INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE

I.1 - Introduction

La famille des oxydes et hydroxydes d'aluminium, que l'on peut désigner par le terme d'alumines de formule générale Al_2O_3, xH_2O, où x prend les valeurs 0, 1, 3, pour les produits cristallisés, présente un grand intérêt industriel. Rappellons dans le tableau (I.1) la nomenclature des différentes modifications d'alumine

Formule chimique	Nomenclatures	
$Al(OH)_3$	Hydrargillite ou gibbsite	α Trihydrate d'alumine (Al_2O_3,$3H_2O$)
"	Bayerite	β Trihydrate d'alumine "
"	Nordstrandite	
Al OOH	Boehmite	α Monohydrate d'alumine (Al_2O_3,H_2O)
"	Diaspore	β Monohydrate d'alumine "
Al_2O_3	Corindon	Alumine α

Tableau (I.1)
Nomenclature des alumines

Les besoins de l'industrie en oxyde et hydroxyde d'alumine sont très schématiquement de deux types, d'importance inégale.

La presque totalité de l'alumine produite, l'est sous forme d'alumine α, nécessaire à l'alimentation des cuves d'électrolyse pour la fabrication de l'aluminium. Celle-ci est obtenue par le procédé Bayer, après calcination de l'hydrargillite issue de la décomposition amorcée, des solutions d'aluminate de sodium sursaturées.

En moindre grande quantité, mais de plus en plus importants sont les besoins de l'industrie chimique en alumines "spéciales" (possédant une texture poreuse et une grande surface spécifique) dans le domaine de la catalyse principalement. Citons simplement par exemple, que l'isomération et le cracking des hydrocarbures s'effectuent sur alumine amorphe. Ici, on utilise, après activation, des produits d'évolution de l'hydroxyde d'aluminium amorphe, précipitée en phase aqueuse à partir de solutions d'un sel d'aluminium ou d'aluminate de sodium et d'une base ou d'un acide ; on donne le nom de gel d'alumine à ces produits.

Les gels ainsi obtenus renferment une grande quantité d'impuretés ioniques provenant des solutions de précipitation. Toute une gamme de produits d'évolution plus ou moins purs, et plus ou moins bien cristallisés peuvent être obtenus à partir des gels amorphes suivant les traitements que l'on leur fait subir. Notre travail se situe dans le cadre général de l'étude de ces produits amorphes en suspension et de leur évolution cristalline en fonction d'un certain nombre de facteurs que nous allons préciser.

Il ressort de la bibliographie sur le sujet, que l'ensemble des transformations, pouvant avoir lieu en phase aqueuse, est représenté par le schéma suivant,

Hydroxyde d'aluminium amorphe
↓
Pseudoboehmite
↓
Bayerite
↓
Hydrargillite
↓
Boehmite

sans que l'on observe nécessairement dans certains cas toutes les étapes au cours de l'évolution. Parallèlement à cette évolution structurale, la texture de chaque phase peut elle-même varier dans des proportions importantes.

Les principaux facteurs qui déterminent ces transformations sont : le pH et la température du milieu, le degré de désionisation et l'état de vieillissement du gel, la nature des réactifs utilisés pour la précipitation.

Avant de développer les effets de ces différents facteurs sur l'évolution des gels en suspension, il nous paraît souhaitable de rappeller la

structure des différents oxydes et hydroxydes que l'on peut rencontrer en phase aqueuse au cours de l'évolution des gels, ainsi que les listes des distances inter-réticulaires du diagramme de poudre obtenu par diffraction des rayons X qui permettent de les caractériser.

I.2 - Structures des hydroxydes d'aluminium

Pour respecter l'ordre normal de l'évolution des gels en suspension que nous avons donné précédemment, nous parlerons d'abord de la morphologie des produits amorphes ou pseudo-cristallisés puis de la structure des trihydroxydes et enfin des oxydes hydroxydes.

I.2.1 - Morphologie des gels d'alumine

Il paraît ressortir de l'ensemble des données de la littérature que l'on peut classer les gels d'hydroxyde d'alumine en trois catégories. Cette classification s'apparente fortement à celle proposée par Willstätter et Kraut pour les différents types de gel préparés à partir d'alum ou de sulfate d'aluminium et d'ammoniaque. Nous étendrons cette description à l'ensemble des gels d'hydroxyde d'aluminium, quel que soit le mode de préparation.

La classification de Willstätter et coll., complétée par les observations au microscope électronique de Souza Santos sur des produits identiques est la suivante; il y a trois types de gels : Cα, Cβ, Cγ.

- gel Cα : il est amorphe aux rayons X, soluble dans HCl dilué, il est constitué de sphérules de 50 Å environ, qui sont agglomérées en amas de façon très serrée. Il possède après séchage, une surface spécifique très faible. C'est le gel d'alumine par excellence. On obtient les gels Cβ et Cγ à partir du gel Cα par évolution dans l'eau, ou plus rapidement en milieu faiblement ammoniacal.

- gel Cβ : il présente aux rayons X un diagramme de diffraction sur lequel on peut voir de larges bandes à l'emplacement des raies principales de la boehmite. Il est peptisé par HCl dilué et se dissout lentement. Ce gel a été nommé pseudoboehmite par Papée et coll. Lippens l'appelle boehmite gélatineuse. Il est essentiellement constitué par des feuillets ou membranes,

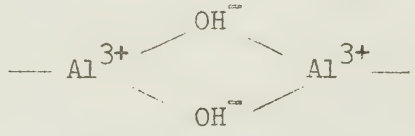
fins et plissés, probablement formés d'un "tissage" très serré de fibrilles. Ce gel contient quelquefois des bâtonnets auxquels, suivant les auteurs, on attribue la structure de la boehmite ou déjà de trihydroxyde, qui est l'étape ultérieure de l'évolution. Le gel Cβ présente après séchage sous vide une très grande surface spécifique qui peut atteindre 350 m^2/g.

- gel Cγ : il est constitué généralement par un mélange de trihydroxydes microcristallins avec les formes caractéristiques des différents types de cristaux (plaquettes pseudo-hexagonales pour l'hydrargillite, etc). La taille moyenne des cristaux est de 0,1 à 0,5 µ pour la plus grande dimension, et est estimée à quelques dizaines d'Å pour l'épaisseur. On trouve souvent des restes de gel membraneux parmi les cristaux. Le gel Cγ séché possède une surface spécifique encore importante, variable suivant l'état d'évolution de quelques dizaines à 150 m^2/g.

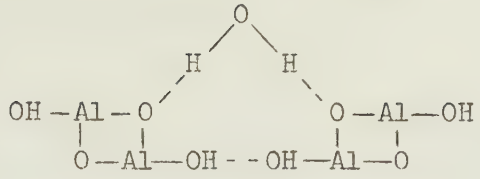
La structure des gels Cα et Cβ n'est pas connue, mais il est fort probable qu'elle est constituée par des éléments structuraux de trihydroxydes ou d'oxyde-hydroxyde sur de très petits domaines, fortement perturbés par l'inclusion de molécules H_2O et d'impuretés ioniques.

Nous citerons les modèles de structure proposés respectivement par Marboe et Bentur, B.C. Lippens, pour le gel Cα et le gel Cβ à pseudoboehmite.

Pour Marboe et Bentur le gel Cα de Willstätter possède une structure amorphe très lâche qui se caractérise par la présence de doubles ponts hydroxyles du type :



Lippens montre que la quantité d'eau retenue en excès par la pseudoboehmite par rapport à la stoechiométrie de la boehmite, est proportionnelle à la longueur de l'axe C (voir structure de la boehmite) dans la maille, et que par traitement hydrothermal de sévérité croissante, on passe progressivement de la pseudoboehmite à la boehmite micro-cristalline. Il propose comme modèle de structure pour la pseudoboehmite le schéma suivant :



où l'introduction dans le réseau d'une molécule d'eau liée par deux ponts hydrogènes, entraîne une dilatation de la maille dans la direction de l'axe C.

Nous donnerons pour conclure ce paragraphe, le tableau des distances inter-réticulaires de la pseudoboehmite, présenté pour la première fois par Papee, Tertian et Biais.

Distances réticulaires Å	Intensités relatives	h k l	θ (Cu Kα)
6,70 - 6,58	100	020	6°7
3,20 - 3,18	68	021	14°
2,34	61	041 - 130	19°2
-	-	-	-
1,86	73	150	24°5
-	-	-	-
1,65	7	151	27°8
-	-	-	-
1,44	40	132	32°3
-	-	-	-
1,41	10	220	33°1
-	-	-	-
1,31	20	152	36°

Cliché de poudre de la pseudoboehmite

I.2.2 - Structures des trihydroxydes d'aluminium

Les principales caractéristiques cristallographiques des trihydroxydes sont

résumées dans le tableau (I.2) suivant :

Phase	Hydrargillite	Bayerite	Nordstrandite
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique
Molécules $Al(OH)_3$ par maille	8	4	16
a (Å)	8,673	8,674	8,63
b (Å)	5,068	5,061	5,01
c (Å)	9,716	4,713	19,12
α	90°	90°	92°00'
β	94°32'	90°	90°
γ	90°	90°	90°
Densité g/cm^3	2,43	2,50	2,50

Tableau (I.2)

- Saalfeld signale une variété d'hydrargillite triclinique dont les paramètres sont les suivants :

$a = 17,338$; $b = 10,086$; $c = 9,730$; $\alpha = 94°10'$; $\beta = 92°08'$; $\gamma = 90°$ possédant 32 molécules par maille.

- Unmack donne à la bayerite une structure monoclinique avec un angle de 90°11', les autres paramètres a, b, c, sont identiques à ceux donnés dans le tableau (I.2)

Figure (I.1)

Feuillet de trihydroxyde

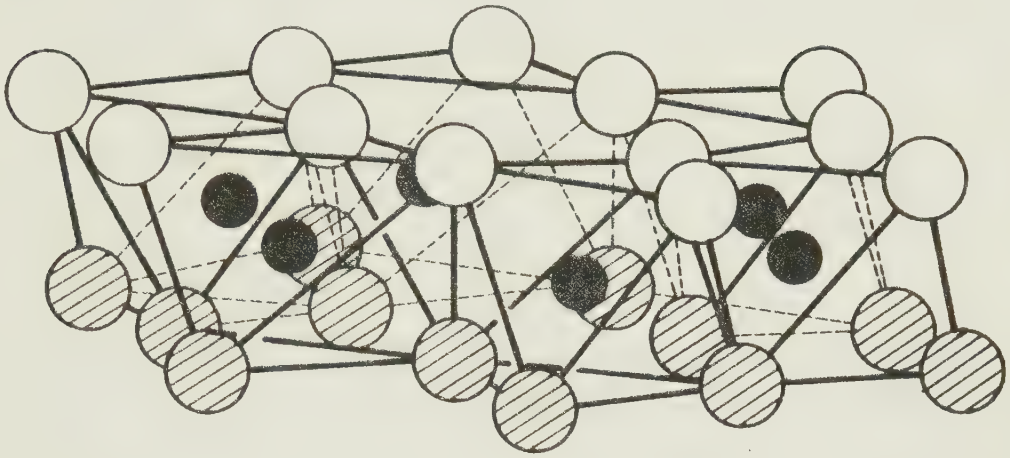
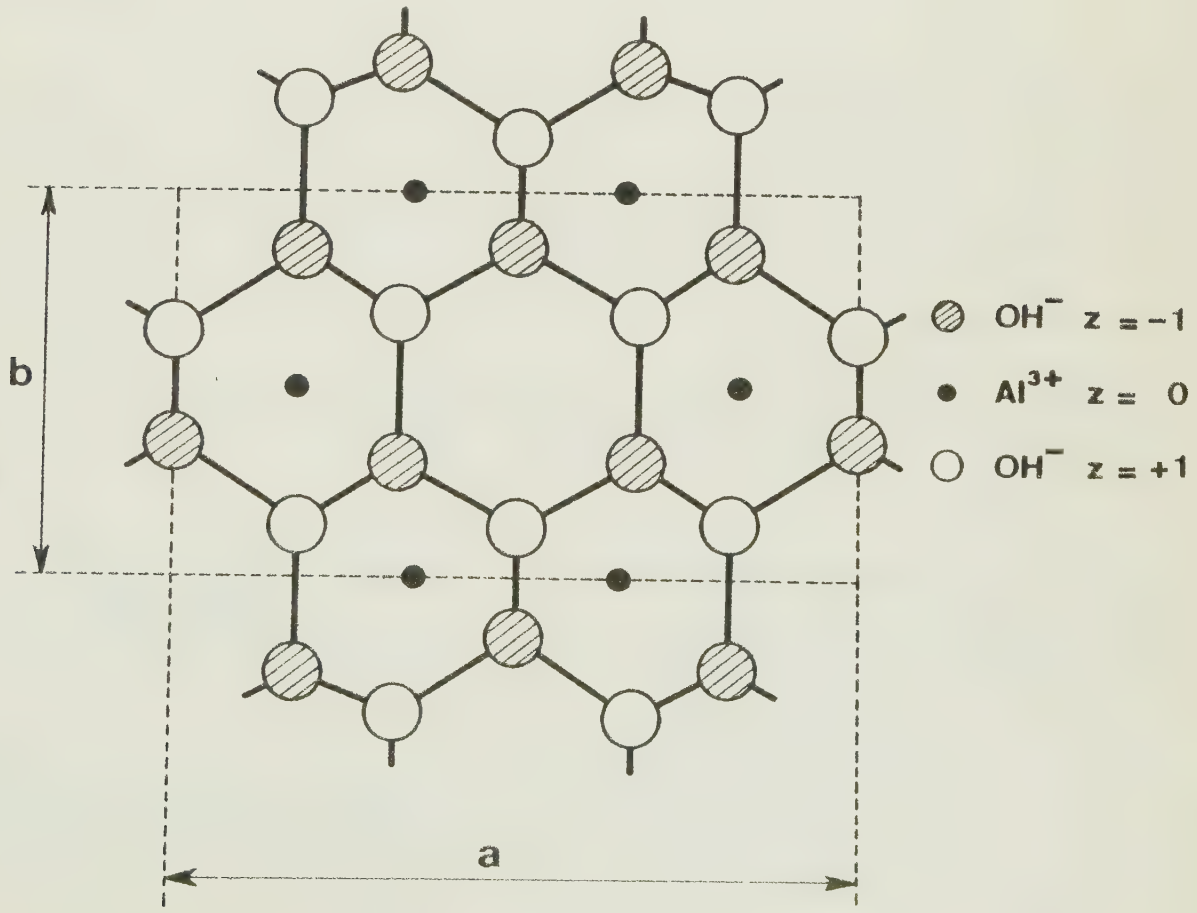


Figure (I.2)

Projection sur le plan (001)

d'un feuillet de trihydroxyde



Nous pouvons décrire la structure des trois modifications de trihydroxydes, comme le fait Lippens, à partir de différents arrangements d'un même motif élémentaire en forme de feuillet, constitué schématiquement d'une double couche d'ions OH^- sphériques formant un empilement pratiquement compact, et renfermant des ions Al^{3+} dans des sites octaédriques, de telle sorte que le feuillet soit neutre.

Les figures (I.1) et (I.2) représentent respectivement une vue en perspective et une projection sur le plan (001) des centres des ions OH^- et Al^{3+} constituant le feuillet.

Dans une double couche, 18 OH^- forment 9 sites octaédriques remplis par 6 Al^{3+} formant en projection sur le plan (001) un hexagone autour d'un site vacant (figure I.2). Deux tiers seulement des sites octaédriques sont occupés, ce qui confère au feuillet une structure pseudohexagonale, et entraîne une déformation du réseau dans lequel les sites libres sont plus grands que les sites occupés par les ions Al^{3+}.

Le tableau (I.2) montre que les axes a et b des différentes phases sont très voisins.

Sur la figure (I.2) où est dessiné le plan de base (001), commun de la maille pour les différentes phases, on peut voir qu'une double couche (feuillet) renferme 4 molécules par maille. Le nombre total de molécules par maille est donc proportionnel au nombre de feuillets interceptés par celle-ci, ou ce qui revient au même à la longueur de l'axe c.

On représentera schématiquement un feuillet de trihydroxyde, comme le montre la figure (I.3) ci-dessous, formé de deux couches A et B d'ions OH^-.

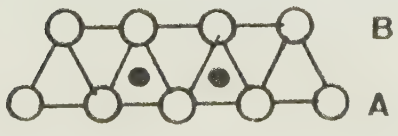


Figure (I.3)
Schéma d'un feuillet de $Al(OH)_3$

On peut maintenant, à l'aide de ce modèle, décrire simplement la structure des trois modifications de trihydroxydes.

a) Structure de la bayerite

C'est la plus dense des structures pour les trihydroxydes, les ions OH^- sont pratiquement disposés suivant un empilement compact. Le rapport des axes de la bayerite est : 3 / 1,750 / 1,630 contre 3 / 1,723 / 1,632 pour un empilement compact de sphères. La maille contient 4 molécules de $Al(OH)_3$; il y a donc un seul feuillet par maille, qui se répète dans tous le réseau selon les séquences suivantes :

| AB | AB | AB |

où les traits verticaux séparent les mailles successives. La figure (I.4) représente l'empilement des couches dans la structure de la bayerite.

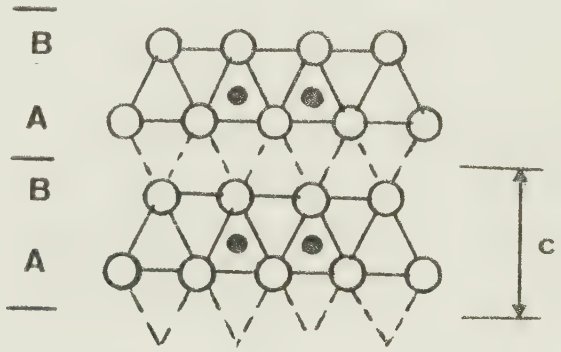


Figure (I.4)
Structure de la bayerite

b) Structure de l'hydrargillite

L'axe c de l'hydrargillite est sensiblement le double de celui de la bayerite. Il y a 8 molécules par maille, ce qui correspond à deux feuillets. L'empilement des doubles couches se fait selon les séquences suivantes :

| AB BA | AB BA | AB BA |

Les traits verticaux séparent les différentes mailles. Les ions OH^- voisins de deux doubles couches successives sont, les uns juste au dessus des autres.

La figure (I.5) représente le réseau en couche de l'hydrargillite.

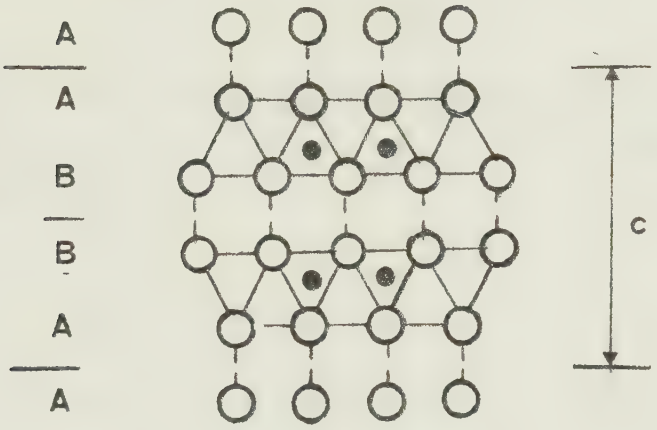


Figure (I.5)
Structure de l'hydrargillite

La structure exacte de l'hydrargillite monoclinique est un peu différente de celle représentée sur la figure (I.5) ; elle est obtenue en déplaçant légèrement les doubles couches dans la direction de l'axe a, de telle sorte que l'angle β prenne la valeur 94°32'.

c) Structure de la nordstrandite

La structure de la nordstrandite est encore mal connue, mais les données de la littérature laissent penser qu'elle est très voisine de celles des autres variétés de trihydroxydes, et en particulier qu'elle peut être considérée comme un empilement de doubles couches. La maille renferme 16 molécules $Al(OH)_3$ donc quatre feuillets.

Lippens remarque : que la période du réseau perpendiculairement au plan des feuillets est de 19,11 Å, ce qui est exactement égal à la somme de deux fois celle de la bayerite et une fois celle de l'hydrargillite.

$$2 \times 4.713 + 1 \times 9,716 \times 0,997 = 19,11 \text{ Å}$$

Il en déduit que le réseau de la nordstrandite est constitué de la combinaison des réseaux de la bayerite et de l'hydrargillite qui donne nais-

sance aux deux types de séquences suivantes :

I A--|-AB - AB--BA - BA-|-A
II B | A---A - BA - BA - B---B | A

Mais les résultats de ces observations lui permettent de dire que le réseau I est le plus probable. La figure (I.6) représente la structure de la nordstrandite type I.

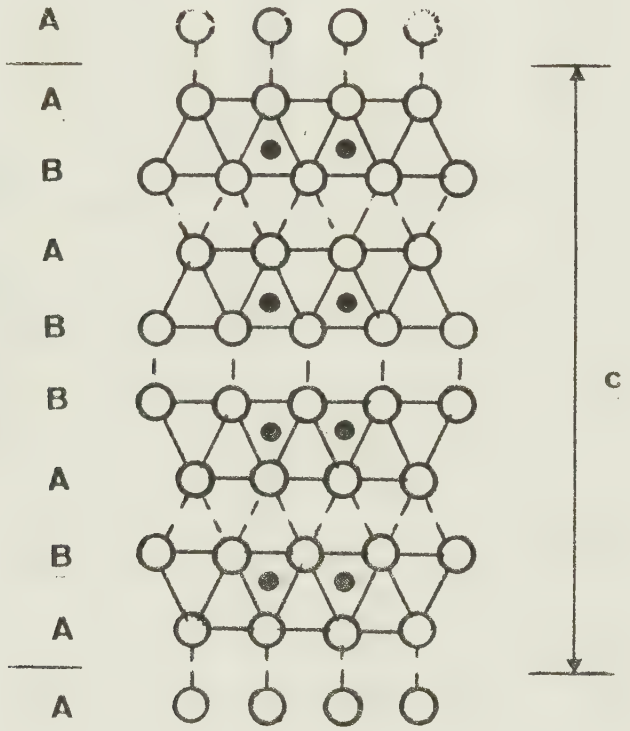


Figure (I.6)
Structure de la nordstrandite

Nous avons porté dans les tableaux (I.3), (I.4) et (I.5) les distances inter-réticulaires des 3 variétés de trihydroxydes.

I.2.3 - Structure des oxydes hydroxydes d'aluminium

La boehmite s'obtient facilement au laboratoire par traitement hydrothermal des hydroxydes amorphes ou des trihydroxydes cristallisés. Le diaspore par contre, que l'on connaît bien à l'état naturel, est très difficile à

d Å	I	hkl	2 θ (Co kα)
4,73	100	001	21,80
4,37	80	100	23,62
3,21	60	101	32,36
2,70	10		38,69
2,46	10		42,64
2,36	20	002	44,54
2,22	100	111	47,52
2,16	10		48,92
2,08	10	102	50,94
1,98	20	201	53,68
1,83	10		58,31
1,719	70		62,71
1,691	10		63,87
1,642	10	210	66,01
1,600	20	202	67,98
1,567	10	003	79,61
1,555	20	211	70,22
1,455	30		75,86
1,445	20		76,48
1,392	20		79,77
1,381	10		80,73
1,257	40		90,72
1,211	20		95,33
1,178	10		98,80

Cliché de poudre de la bayerite

Tableau (I.4)

d Å	I	hkl	2θ (Co kα)
4,85	320	002	21,25
4,37	50	110	23,62
4,32	25	200	23,90
3,306	15	112	31,39
3,187	12	11$\bar{2}$	32,60
3,112	7	103	33,41
2,454	23	021	42,75
2,420	20	004	43,38
2,388	27	31$\bar{1}$	44,00
2,285	5	312	46,09
2,244	10	022?21$\bar{3}$	46,98
2,168	7	31$\bar{2}$	48,73
2,085	2	11$\bar{4}$	50,81
2,043	17	313	51,93
1,993	11	023	53,33
1,960	2	123	54,30
1,921	11	41$\bar{1}$	55,50
1,799	13	31$\bar{4}$	59,63
1,750	16	024	61,48
1,689	13	314	63,95
1,654	3	224	65,47
1,638	2	42$\bar{1}$	66,19
1,593	3	22$\bar{4}$,51$\bar{1}$	68,33
1,584	2	422,512	68,76
1,573	3	230,50$\bar{3}$	69,30
1,555	1	40$\bar{4}$	70,22
1,551	1	23$\bar{1}$	70,44
1,486	2		74,01
1,477	1		74,54
1,457	9		75,74
1,441	6		76,74
1,409	6		78,80
1,398	6		79,56
1,380	2		80,80
1,361	4		82,17
1,340	1		83,75
1,330	2		84,52
1,320	3		85,32
1,246	2		91,73
1,214	4		94,91

Cliché de poudre de l'hydrargillite

Tableau (I.3)

d Å	I	hkl	2θ(Co kα)
4,787	tF	004	21,54
4,330	m	200,110	23,84
4,205	m	201,11$\bar{1}$	24,56
4,156	m	111	24,86
3,928	f	202,11$\bar{2}$	26,32
3,892	m	11$\bar{2}$	26,57
3,604	m	11$\bar{3}$	28,74
3,560	tf	203	28,80
3,467	f	113	29,90
3,270	f	11$\bar{4}$	31,75
3,220	f	204	32,25
3,184	m	$\bar{0}$06	32,63
2,475	m	02$\bar{1}$,31$\bar{1}$	42,37
2,451	f	021,311	42,80
2,387	F	008	44,01
2,264	F	023	46,54
2,014	F	223	52,73
1,914	f		55,72
1,899	m	22$\bar{5}$	56,20
1,591	f		68,42
1,510	f	13$\bar{5}$	72,64
1,475	f	135	74,66
1,438	F	600	76,92

Cliché de poudre de la nordstrandite

Tableau (I.5)

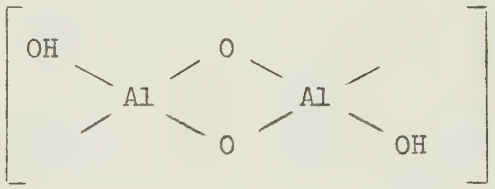
synthétiser car on ne peut l'obtenir qu'à de très fortes pressions. Nous y faisons donc allusion simplement pour mémoire.

Le tableau (I.6) donne les paramètres des mailles de ces deux composés.

Phase	Système cristallin	Molécule $Al(OH)_3$ par maille	a Å	b Å	c Å	Densité g / cm^3
Boehmite	Orthorhombique	4	2, 868	3, 700	12,227	3,01
Diaspore	Orthorhombique	4	2, 844	4, 396	9,426	3,44

Tableau (I.6)

On retrouve pour les oxydes hydroxydes une structure formée d'un empilement de couches reliées entre elles par des liaisons hydrogène. De même les atomes Al^{3+} sont dans des sites octaédriques, entourés de 6 atomes d'oxygène. La structure des couches et leurs positions relatives dans le réseau sont plus compliquées que dans le cas des trihydroxydes, aussi nous présenterons comme Lippens (suivant le modèle de Van Oosterhout pour les composés isomorphes du fer) les structures de la boehmite et du diaspore de la façon suivante : on considèrera que le réseau des deux variétés d'oxydes hydroxydes est constitué dans la direction de l'axe a par des chaînes de doubles molécules OH - Al - O du type :



que l'on représentera schématiquement, en vue de profil lorsque deux chaînes de ce type sont placées en position antiparallèle, comme l'indique la figure (I.7).

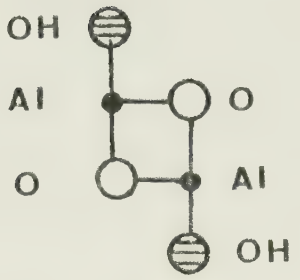


Figure (I.7)
Profil de deux chaines OH - Al - O en position antiparallèle.

Les figures (I.8) et (I.9) représentent schématiquement l'arrangement de ces doubles chaines, perpendiculairement à l'axe a dans les réseaux de la boehmite et du diaspore.

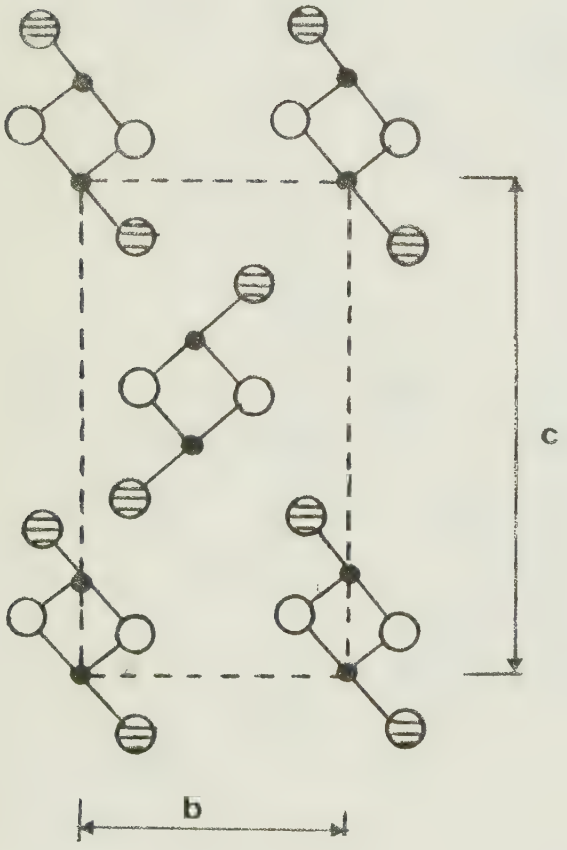


Figure (I.8)
Représentation schématique de la structure du diaspore.

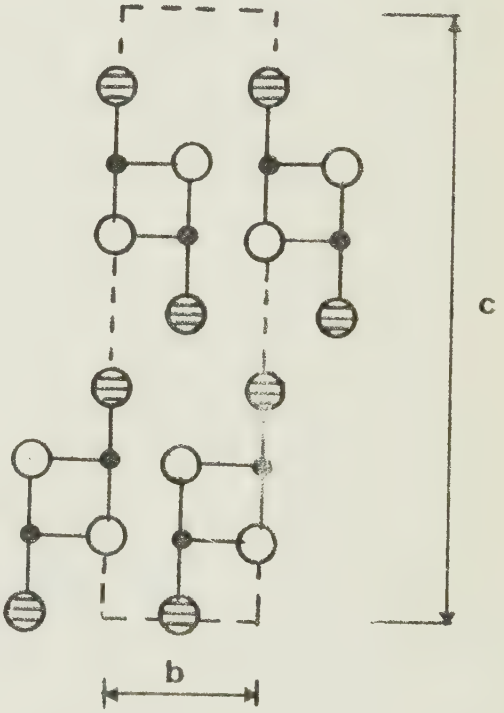


Figure (I.9)
Représentation schématique de la structure de la boehmite.

La boehmite que l'on rencontre comme produit d'évolution des gels d'alumine, au même titre que l'hydrargillite et la bayerite, nous interesse plus particulièrement. La figure (I.10) représente une vue en perspective de la maille de boehmite. On peut voir que celle-ci s'étend sur les deux couches notées A et B, la couche B est décalée de a/2 par rapport à la couche A.

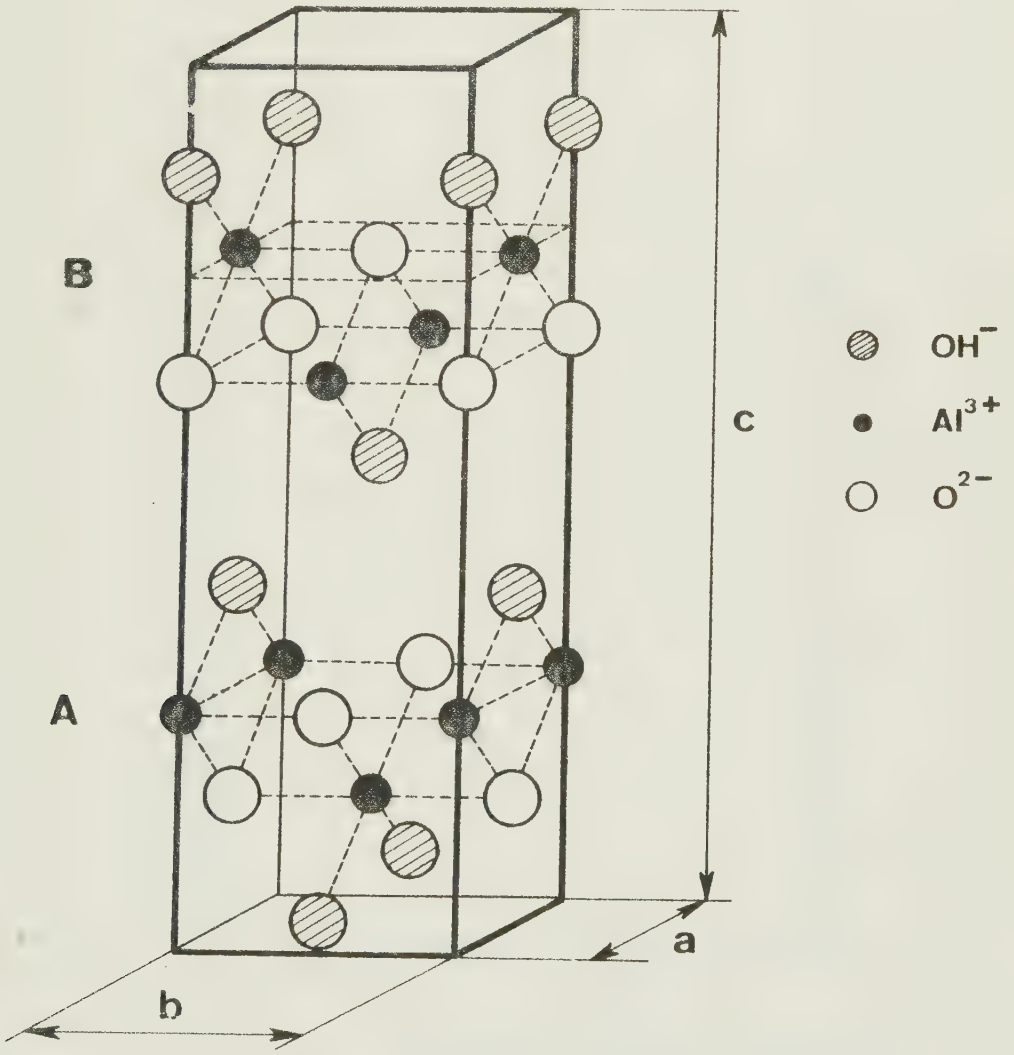


Figure (I.10)

Les distances inter-réticulaires de la boehmite et du diaspore sont portées dans les tableaux (I.7) et (I.8) suivants.

d Å	I	hkl	2θ (Co kα)
6,110	100	020	16,84
3,164	65	021	32,84
2,346	53	041,130	44,82
1,980	6	131	53,71
1,860	32	150	57,48
1,850	27	002	57,82
1,770	6	022	60,70
1,662	13	151	65,12
1,527	6	080	71,70
1,453	16	132	75,98
1,434	9	200	77,18
1,412	1	081	78,60
1,396	2	220	79,68
1,383	6	171	80,58
1,369	2	062	81,58
1,312	15	152	85,96
1,303	3	221	86,70
1,224	1	241	93,90
1,209	2	023	95,43
1,178	3	082	98,78
1,171	<1	260	99,59
1,161	3	172	100,79
1,133	5	202	104,17
1,115	2	222	106,65
1,092	<1	133	110,03
1,046	2	280	117,56
1,028	1	153	120,92
0,990	<1	262	129,16
0,982	<1		131,30
0,951	2	173	140,42
0,931	2	330	
0,925	2	004,223	
0,910	2	282	
0,902	2	331	
0,894	<1	243	
0,891	1	350	
0,866	<1	351	
0,861	1	134	
0,831	2	332	
0,828	3	154	

Cliché de poudre de la boehmite

Tableau (I.7)

d Å	I	hkl	2 θ (Co kα)
4,710	13	002	21,88
3,990	100	110	25,91
3,214	10	120	32,31
2,558	30	130	40,93
2,434	3	021	43,12
2,386	5	101	44,03
2,356	8	040	44,62
2,317	56	111	45,41
2,131	52	121	49,64
2,077	49	140	51,02
1,901	3	131	56,14
1,815	8	041	59,05
1,733	3	150	62,14
1,712	15	211	62,99
1,678	3	141	64,42
1,633	43	221	66,42
1,608	12	240	67,59
1,570	4	060	69,46
1,522	6	231	71,98
1,480	20	160,151	74,36
1,431	7	250	77,33
1,423	12	002	77,89
1,400	6	320	79,39
1,376	16	061	81,08
1,340	5	112	83,74
1,329	6	330	84,60
1,304	3	301	86,61
1,289	6	311,170	87,88
1,279	1	251	88,74
1,256	4	321	90,82
1,243	5	340,132	92,04
1,218	2	042	94,50
1,204	4	331	
1,178	1	080	
1,174	7	142	
1,141	3	341	
1,100	1	400	
1,092	3	410	

Cliché de poudre du diaspore

Tableau (I.8)

I.3 - Préparations et facteurs d'évolution des gels d'hydroxyde d'aluminium

Si l'on écarte les préparations effectuées à partir de composés organiques de l'aluminium qui fournissent, lorsqu'on peut les purifier, des produits identiques à ceux obtenus à l'aide de réactifs minéraux, on peut classer les méthodes de préparation de gels d'alumines en trois groupes qui sont les suivants : précipitation, hydrolyse d'aluminium amalgamé, conversion topochimique de composés d'aluminium.

a) Précipitation

Les principaux réactifs utilisés pour préparer les suspensions de gel sont les suivants :

1) Un sel d'aluminium (nitrate, sulfate, chlorure) plus une base (Na OH, NH_4OH, NH_3 gazeux)

2) Une solution d'aluminate de sodium plus un acide (HCl, $H\,NO_3$, H_2SO_4, CO_2 gazeux)

La réaction de précipitation qui consiste à faire réagir une solution d'aluminate de sodium sur CO_2, a été étudiée particulièrement par Oomes et Lippens qui ont pu mettre en évidence la suite des transformations suivantes :

Aluminate de sodium + CO_2 $\longrightarrow$ Hydroxyde amorphe (I) $\longrightarrow$ Pseudoboehmite (II) $\longrightarrow$ Bayerite (III) $\longrightarrow$ Hydrargillite (IV) $\longrightarrow$ Boehmite (V)

La température a un effet important sur les vitesses des différentes transformations.

- à température ambiante les réactions I $\longrightarrow$ II $\longrightarrow$ III sont rapides, III $\longrightarrow$ IV est très lente. Le produit obtenu est principalement constitué de bayerite.
- à 50°C, ils observent la transformation III $\longrightarrow$ IV, qui est assez rapide. Les deux premières étapes sont alors imperceptibles.
- à 80°C, ils obtiennent de la boehmite bien cristallisée.

L'élévation du pH a un effet identique à celui de la température. Lorsqu'ils traitent le gel amorphe avec une solution fortement basique, ils obtiennent directement de l'hydrargillite qui se transforme rapidement en boehmite.

Papee et coll. ont exploré systématiquement tout le domaine de pH de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, en utilisant l'ensemble des réactifs minéraux cités précédemment. Malgré la diversité des conditions et des réactifs utilisés ils retrouvent un nombre limité de formes de précipités qui s'apparentent aux gels Cα, Cβ, Cγ de Willstätter.

La précipitation à pH acide (5) conduit à des gels amorphes, riches en anions, qui ne sont pas susceptibles d'évoluer dans les conditions ordinaires. L'élévation du pH de précipitation entraine à la fois le départ des impuretés anioniques et l'évolution du gel vers la pseudo-boehmite. Celle-ci n'est obtenue qu'à pH alcalin.

L'évolution des gels précipités à pH basique (9 et plus) conduit invariablement à la bayerite ; les produits obtenus peuvent être purifiés simplement par lavage.

Enfin, signalons les travaux de M. Michel (non publiés) qui semble, dans le domaine d'obtention d'alumines spéciales par évolution de gel, avoir convenablement maîtrisé les facteurs pH, température, pureté ionique des gels, de façon à obtenir la plupart des hydroxydes d'alumine, amorphes, pseudocristallisés ou cristallisés en controlant, dans une certaine mesure, leur texture et leur granulométrie.

b) Hydrolyse d'aluminium amalgamé.

Schmäh, en traitant par l'eau des feuillets d'aluminium amalgamé (par immersion dans une solution de $HgCl_2$) obtient à température ambiante de la bayerite très pure, en même temps qu'un peu de pseudoboehmite.

Wislicenus obtient, en traitant des feuillets d'aluminium amalgamé par de l'air humide, un hydroxyde d'aluminium amorphe constitué de petites fibrilles. Ce produit, mis en suspension aqueuse, donne rapidement un gel type Cα.

c) Conversion topochimique de composés d'aluminium

Cette méthode décrite pour la première fois par Kohlscütter, reprise et détaillée par Lippens, consiste à faire réagir des composés solides

d'aluminium (alum, sulfate d'aluminium, etc) avec des solutions ammoniacales de sels d'ammonium. La forme extérieure des cristaux initiaux ne change pas, l'hydroxyde se forme sans que les ions Al^{3+} passent en solution. Le gel ainsi préparé, évolue rapidement en boehmite gélatineuse.

Remarque : La pseudoboehmite dont on observe la formation que pour des gels précipités ou ayant évolué à pH basique (généralement supérieur à 8) apparait comme un produit de transition entre le gel amorphe et les trihydroxydes cristallisés.

Papee, Tertian et Biais qui ont étudié en détail la formation de cette phase, notent que les conditions opératoires d'examen et surtout le mode de séchage influent énormément sur la structure du gel traité. En particulier, un même gel séché sous vide à 25° C reste amorphe aux rayons X, et présente un diagramme très net de pseudoboehmite s'il est séché à l'air à 110° C.

Il est incontestable que le séchage, et surtout le séchage à température élevée, favorise la formation de pseudo-boehmite dans les gels. Il est donc nécessaire de tenir compte de ce phénomène dans l'interprétation des diagrammes de diffraction de rayons X et d'électrons lorsqu'on veut décrire la structure du gel en suspension.

Nous avons essayé de tenir compte de cette remarque, dans nos expériences, en effectuant les diffractions R X sur des gels simplement éssorés et encore humides.

I.4 - Conclusion

En résumé, de la revue bibliographique que nous avons présentée, nous dirons :

- il existe trois types de gel d'alumine, gels amorphes, gels à pseudo-boehmite, gels cristallisés en trihydroxydes ou en boehmite. Cette classification est analogue à celle proposée par Willstätter pour ses gels $C\alpha$, $C\beta$, $C\gamma$.
- la précipitation des gels à pH acide (inférieur à 6), conduit à des produits amorphes, impurs, renfermant une grande quantité d'anions étrangers.

L'élévation du pH de précipitation entraîne de départ des ions étrangers, la formation de pseudo-boehmite et de bayerite. Dans certains cas l'évolution peut aller jusqu'à l'hydrargillite. La boehmite peut toujours être obtenue par traitement hydrothermal à l'autoclave.

Herbillon et Grastuche ont montré, les premiers à notre connaissance, que la désionisation des gels précipités à pH acide - 4,5 - permet leur cristallisation directe en hydrargillite. Leurs expériences ont été le point de départ de notre étude, où nous avons essayé, en employant des techniques expérimentales voisines et en les perfectionnant, de préciser le rôle des impuretés ioniques dans l'évolution cristalline des gels ainsi que les causes de la rétention de celles-ci par les particules d'hydroxyde.

II - APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

II - APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1 - Préparation des gels

Les suspensions de gel d'alumine étudiées sont obtenues par précipitation à pH et température constants, en introduisant lentement et simultanément les différents réactifs dans le milieu réactionnel. La précision de la régulation de pH est de 0,1 unité autour de la valeur de consigne.

a) Appareillage

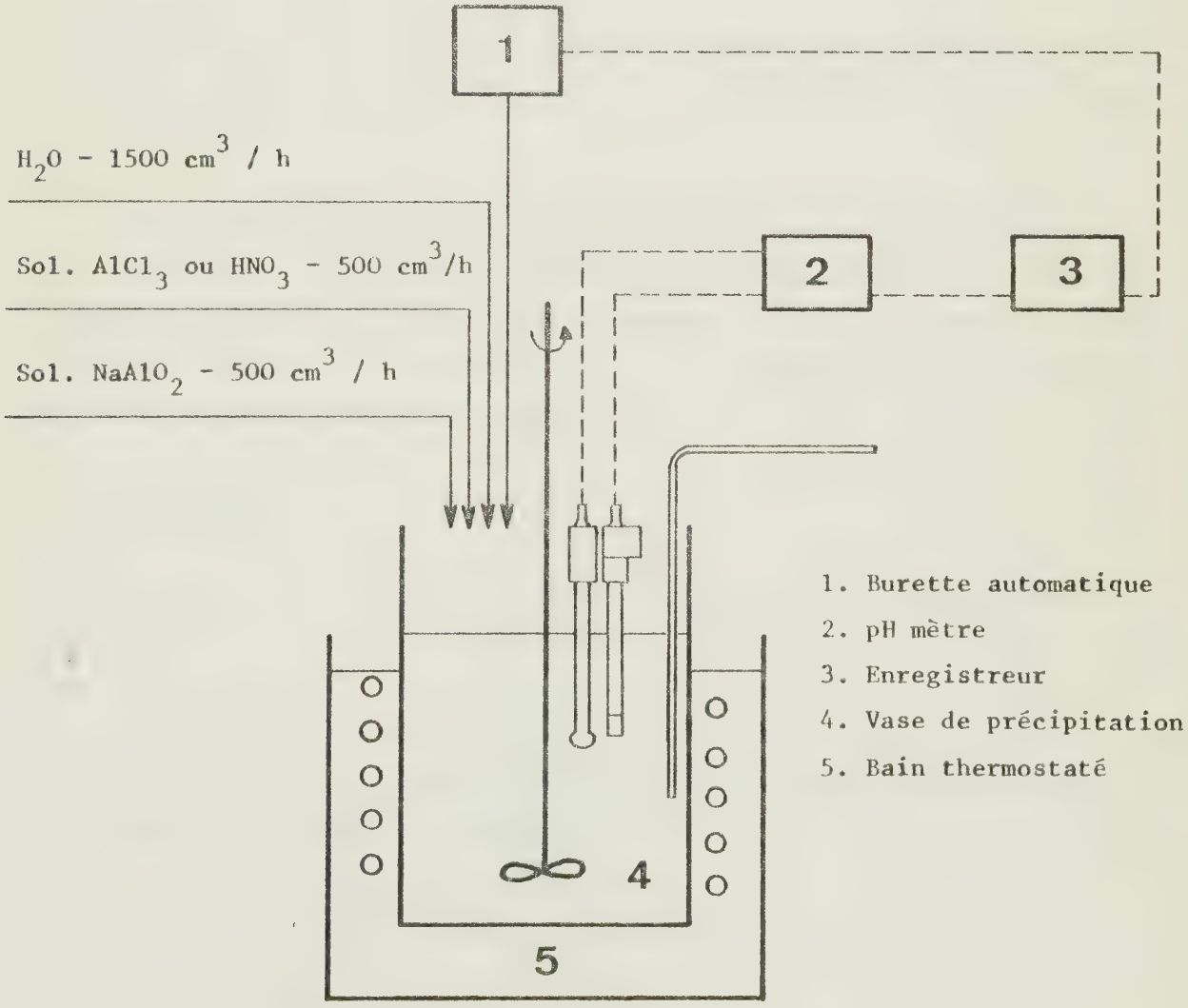


Figure (II.1)
Schéma du dispositif de précipitation.

Le dispositif utilisé, présenté sur la figure (II.1) est constitué des éléments suivants :

- un vase de précipitation, plongé dans un bain thermostaté.
- un agitateur.
- une pompe d'alimentation en réactifs, à cinq voies, dont les débits sont étalonnés.
- un système de régulation du pH de précipitation comprenant : un pH-mètre relié à un enregistreur graphique MECI, deux électrodes de mesure plongeant dans la suspension, une burette à valve électromagnétique.
- un dispositif permettant de prélever la suspension sans interrompre la précipitation.
- plusieurs réservoirs contenant les réactifs.

b) Réactifs

Pour toutes les préparations de gels, nous avons utilisé les réactifs suivants : solution d'aluminate de sodium et solution de chlorure d'aluminium ou acide nitrique.

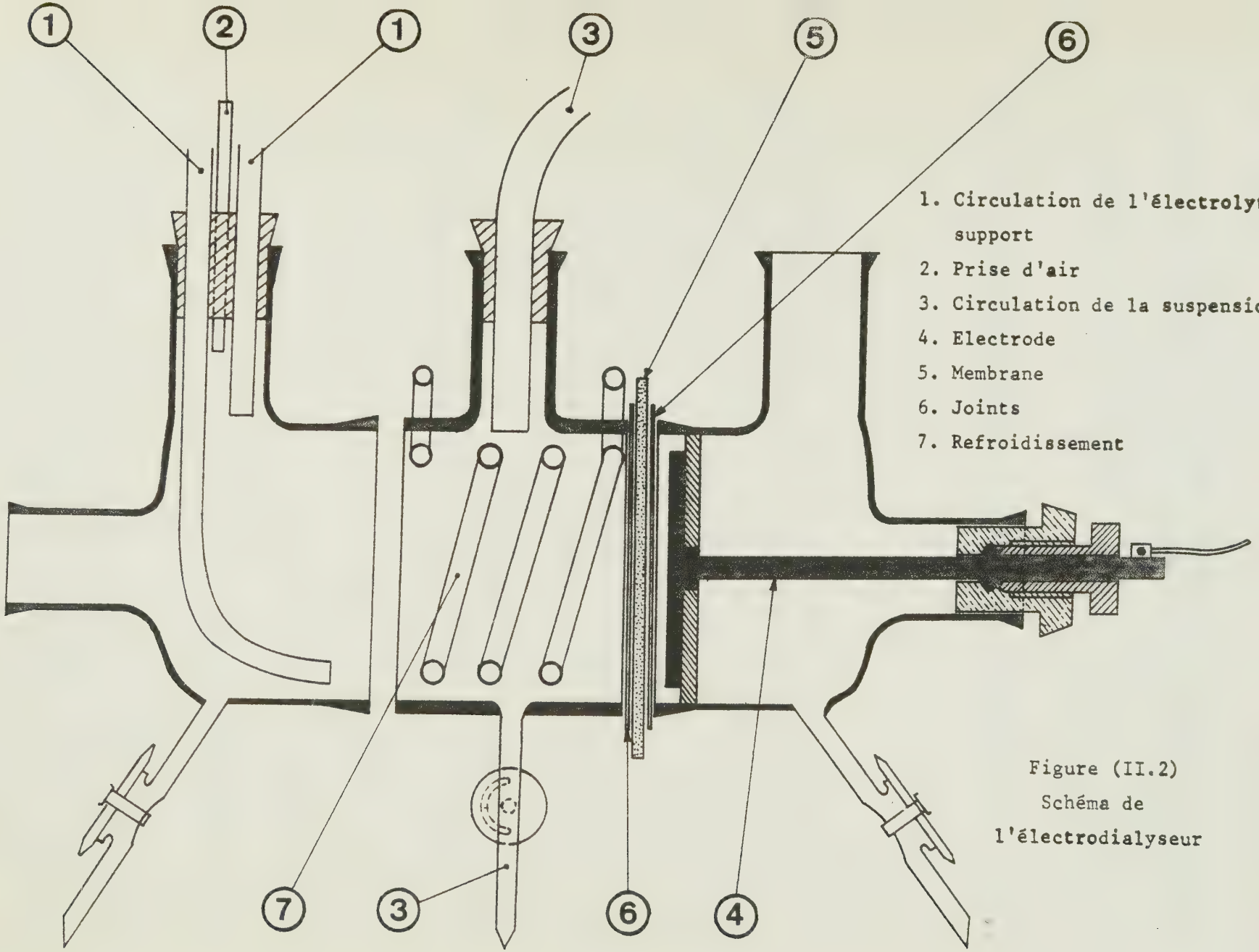
Les solutions d'aluminate de sodium sont obtenues par dissolution d'hydrargillite pure (préalablement lavée et séchée) issue de la décomposition Bayer de l'usine Péchiney de Gardanne. La concentration de ces solutions est toujours de 250 grammes par litre en Na_2O et Al_2O_3, ce qui donne un rapport pondéral (RP = Al_2O_3/Na_2O) égal à 1.

c) Mode opératoire

Les suspensions sont précipitées à la teneur de 50 grammes d'Al_2O_3 par litre.

Les réactifs, et le complément en H_2O nécessaire pour obtenir le teneur de 50g/l en Al_2O_3, sont amenés par cinq voies à débits identiques (500 cm^3 par heure) de la pompe d'alimentation.

La température de précipitation est de 30° C.



1. Circulation de l'électrolyte support
2. Prise d'air
3. Circulation de la suspension
4. Electrode
5. Membrane
6. Joints
7. Refroidissement

Figure (II.2)
Schéma de
l'électrodialyseur

La régulation du pH est obtenue par addition du réactif acide (acide nitrique ou solution de chlorure d'aluminium) contenu dans la burette située au dessus du vase de précipitation. La valve électromagnétique est commandée par un micro-contact, lui-même actionné par une came disposée sur l'axe de l'enregistreur MECI.

II.2 - Traitement des gels

II.2.1 - Electrodialyse

a) Conception de l'électrodialyseur

Le principe de la méthode ainsi que des éléments de théorie sur le transfert des ions au travers d'une membrane semi-perméable, sont exposés en appendice dans la partie électrodialyse

Nous utilisons l'électrodialyse pour déterminer les cinétiques de désionisation des suspensions de gel. Les appareils d'électrodialyse disponibles dans le commerce sont conçus pour traiter des solutions, et les désioniser par un ou plusieurs passages de celles-ci à travers l'appareil. Dans ces conditions il existe un gradient de concentration dans l'électrodialyseur. Cela ne convient pas pour nos expériences où nous voulons avoir à un instant donné, une concentration homogène dans tout le volume de suspension désionisée. Nous avons donc construit un appareil répondant à cette condition.

b) Appareillage

Un schéma détaillé de l'électrodialyseur est présenté sur la figure (II.2)

Cet appareil est essentiellement constitué de trois compartiments en verre pyrex :
- 2 compartiments extérieurs, renfermant chacun une électrode circulaire en graphite, remplis par une solution d'électrolyte support.

- 1 compartiment central, séparé des compartiments extérieurs par 2 membranes échangeuses d'ions anionique et cationique, contenant le produit (solution ou suspension) à désioniser.

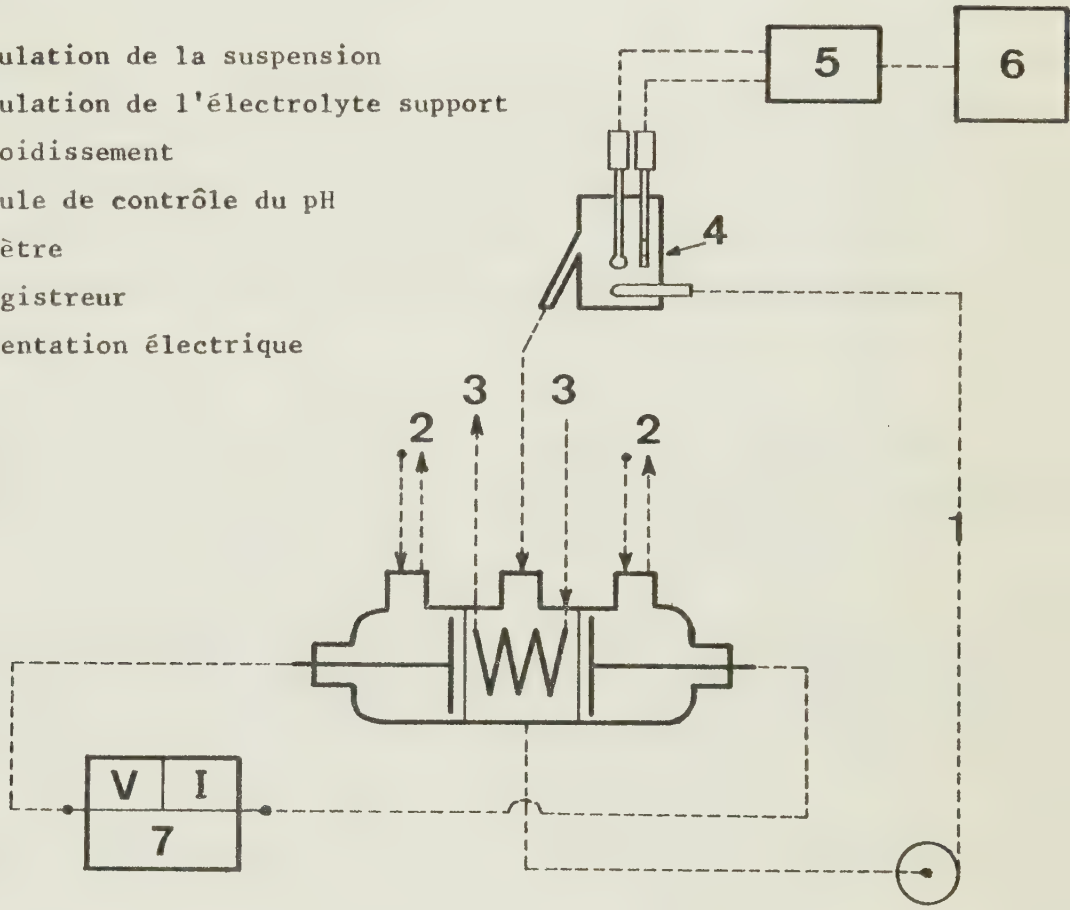


Figure (II.3)

Le montage d'ensemble du dispositif d'électrodialyse est représenté sur la figure (II.3), il comprend les éléments suivants :

- l'électrodialyseur en verre.
- un générateur de tension continue, réglable de 0 à 30 volts.
- une cellule de contrôle en polypropylène permettant de mesurer le pH et d'effectuer des prélèvements au cours de la désionisation.
- 2 réservoirs de 30 litres, contenant l'électrolyte support.

L'agitation du produit désionisé est assurée par une pompe (débit 200l/h environ) qui fait circuler celui-ci entre le compartiment central et la cellule de mesure.

L'électrolyte support circule entre les réservoirs de trente litres et les compartiments d'électrode correspondants (anodique et cathodique) dans 2 circuits indépendants.

c) Etalonnage de l'électrodialyseur

Les suspensions d'hydroxyde d'aluminium sont constituées de 2 phases : une solution saline et des particules solides d'hydroxyde. Pour atteindre quantitativement le phénomène de désionisation de la phase solide à travers les cinétiques de désionisation des suspensions de gel, il est nécessaire de connaître le comportement cinétique de solutions pures d'électrolyte dans notre appareillage.

L'étalonnage de l'électrodialyseur consistera donc à déterminer les courbes cinétiques de désionisation de solutions pures d'électrolyte, dans les conditions qui seront utilisées pour le traitement des suspensions.

Remarque : dans tous les essais d'électrodialyse, on considèrera que la concentration de l'électrolyte support est constante pendant toute la durée de l'opération. En effet, les deux volumes d'électrolyte en circulation sont renouvelés plusieurs fois au cours de l'électrodialyse.

c.1) Conditions d'électrodialyse

Les principaux paramètres qui fixent les conditions d'ED sont :

- la géométrie de l'appareillage, celle-ci est identique pour tous les essais.
- la différence de potentiel imposée aux bornes de l'électrodialyseur.
- la concentration et la nature de l'électrolyte support dans chacun des compartiments extérieurs.
- la température d'ED. Celle-ci, voisine de 30°C, est identique pour tous les essais.

Nous avons utilisé les conditions suivantes portées dans le tableau (II.1).

conditions d'ED	Electrolyte support		ddp d'ED
	Anodique	Cathodique	
1	Na Cl 0,5 N	Na Cl 0,5 N	20 volts
2	Na Cl 0,05 N	Na Cl 0,05 N	20 "
3	HNO_3 0,25 N	Na OH 0,25 N	20 "

Tableau (II.1) - Conditions d'électrodialyse

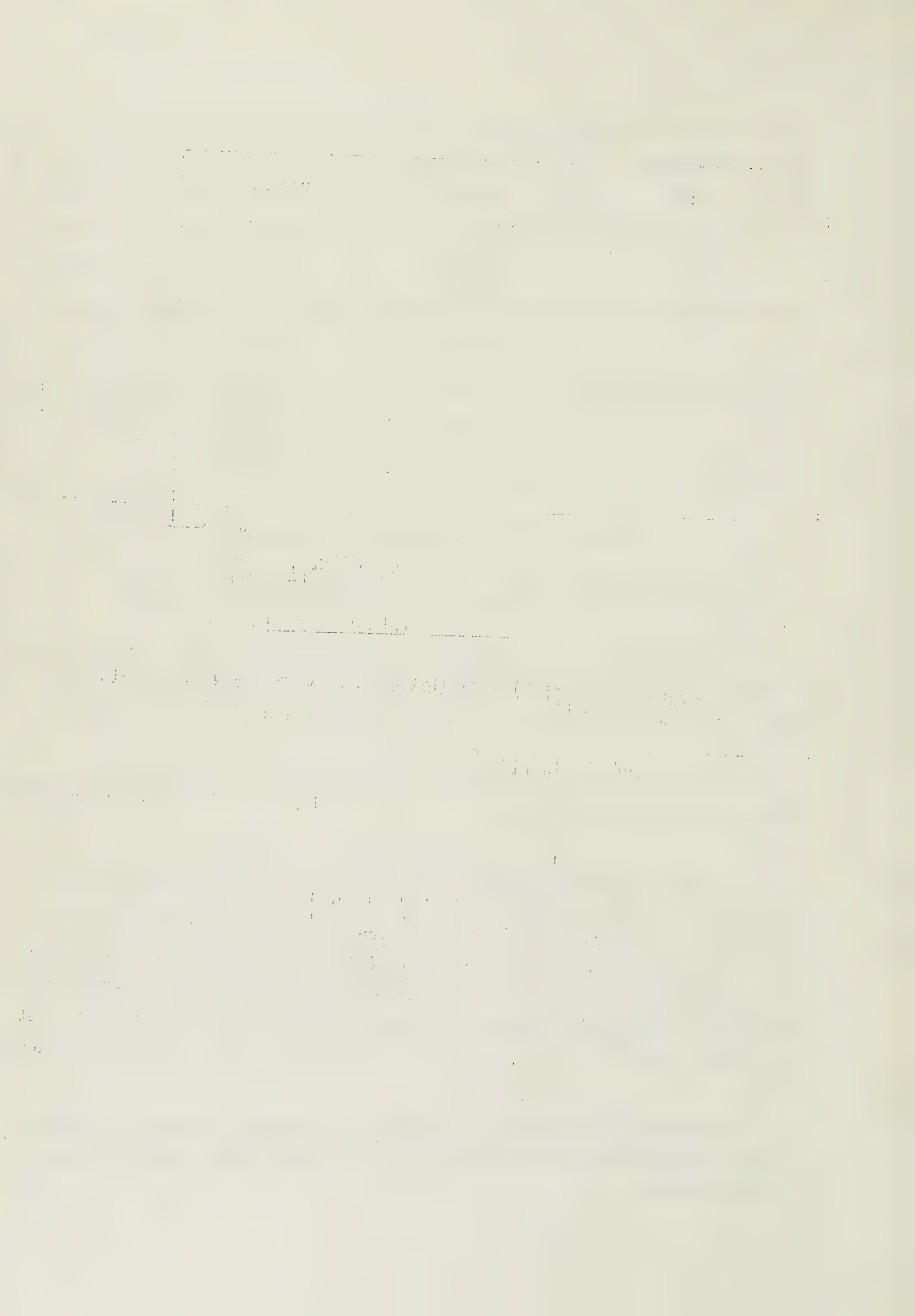
c.2) Allure des courbes cinétiques d'ED de solutions d'électrolyte

Nous avons suivi, par analyse des ions NO_3^- ou Cl^- et Na^+, les cinétiques de désionisation de solutions 0,5 N, de $NaNO_3$ dans les conditions 3, et de NaCl dans les conditions 1 et 2.

Nous avons également mesuré le pH des solutions et l'intensité du courant électrique au cours de l'ED.

Les résultats obtenus, permettent de faire les observations suivantes : les courbes cinétiques d'élimination des ions Na^+ et Cl^- obtenues dans les conditions n° 1, et tracées sur la figure (II.4), sont pratiquement superposées. Sur la plus grande partie de la courbe, le logarithme de la concentration ionique varie linéairement en fonction de temps. La fin de la courbe est constituée par un palier horizontal de désionisation limite. La concentration est alors de 4.10^{-4} N.

La courbe des variations de l'intensité du courant électrique en fonction du temps, représentée sur la figure (II.5), a la même allure que les courbes de désionisation.



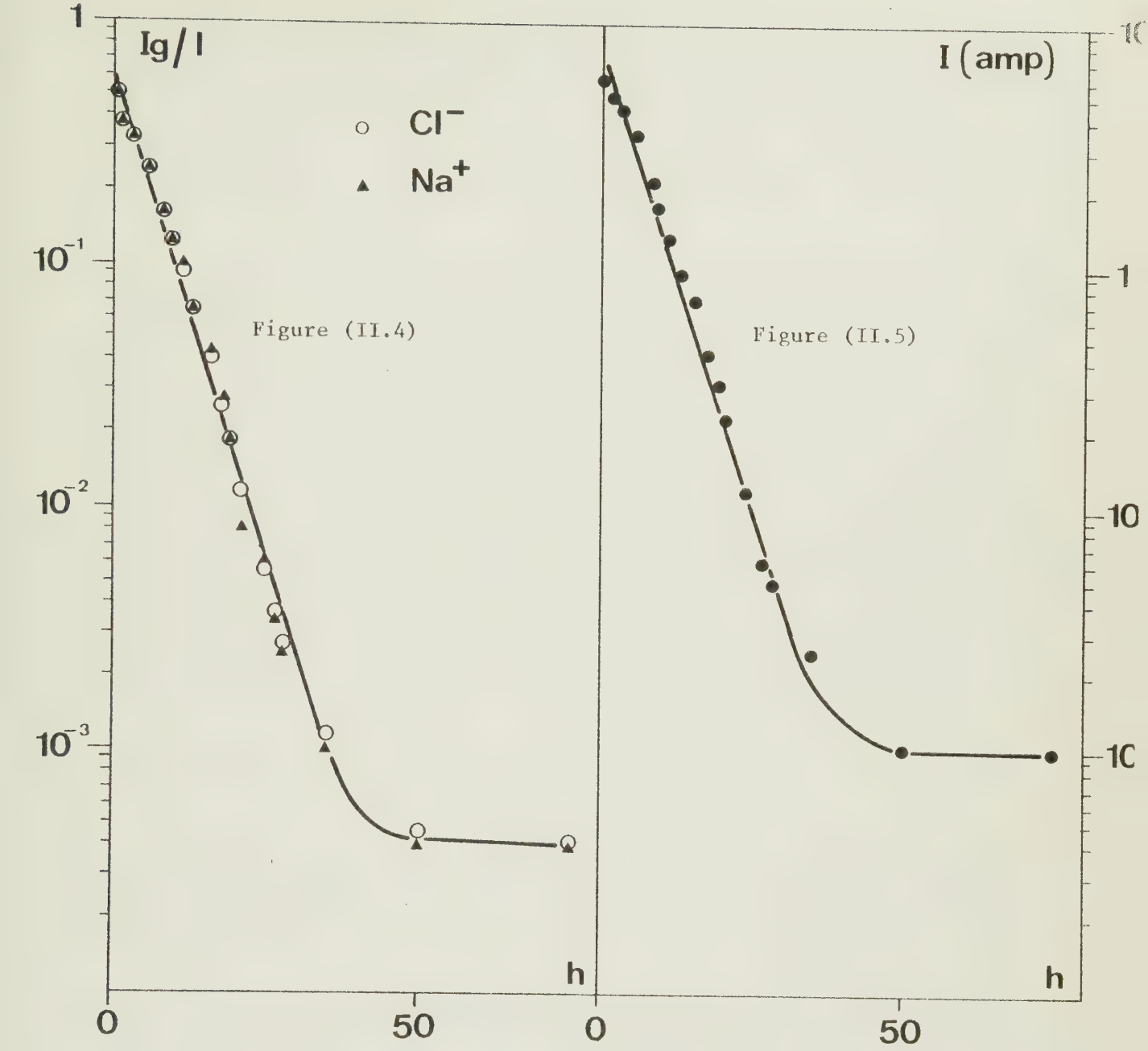


Figure (II.4)

Figure (II.5)

Etalonnage de l'électrodialyseur

Le pH de la solution reste pratiquement constant, au voisinage de 7, pendant toute la durée de l'électrodialyse.

Lorsqu'on se place dans les conditions n°2 (concentration électrolyte support 0,05 N en NaCl) la concentration limite de la solution désionisée est plus faible, de l'ordre de 10^{-5} N, mais le début de la cinétique de

désionisation est perturbé. On observe un régime transitoire pendant lequel le logarithme de la concentration ne varie plus linéairement en fonction du temps. Ensuite l'allure de la courbe est identique à celle obtenue dans les conditions n°1. Le pH de la solution est moins stable, il descend jusqu'à la valeur 3 pendant le régime transitoire.

Dans les conditions n°3, le pH de la solution désionisée varie énormément pendant l'ED, puisqu'il passe de la valeur initiale 7 à 2,2 au début de la désionisation, pour remonter à la valeur 11,6 en fin d'opération. L'allure générale des courbes cinétiques est identique à celle obtenue dans les conditions n°1, si l'on excepte en fin de désionisation une petite portion où les courbes d'élimination de Na^+ et NO_3^- ne sont plus superposées (Na^+ est éliminé moins rapidement que NO_3^-), qui coincide avec la remontée brusque du pH. Les conditions n°1 (qui donnent des cinétiques de désionisation régulières, identiques pour les 2 ions éliminés Na^+ et Cl^-, auxquelles nous verrons qu'on peut donner une formulation théorique simple, et qui permettent d'obtenir un régime stable du pH pour la solution désionisée) seront utilisées dans la plupart de nos expériences.

d) Equation des cinétiques d'électrodialyse

Remarque : les lois de transfert des ions au travers d'une membrane, dont l'équation de Nernst Planck, sont mentionnées en appendice dans la partie électrodialyse.

Nous voulons obtenir une équation cinétique représentant le phénomène de désionisation par ED, aussi simple que possible, appliquable à notre technique expérimentale, et qui puisse nous permettre par la suite d'interpréter quantitativement les cinétiques de désionisation des suspensions de gel.

Nous serons donc obligés d'admettre un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, tenant compte des conditions particulières d'application. Pratiquement, cela nous conduira à considérer :
- qu'un seul contre-ion (NO_3^- ou Cl^- côté anodique, Na^+ côté cathodique) participe au transport du courant à travers la membrane.
- que la cinétique de transfert est contrôlée par un seul phénomène principal

(la migration des ions sous l'influence du gradient de potentiel créé par la ddp imposée aux bornes de l'électrodialyseur).

Soit une solution d'un sel totalement dissocié en anions et cations. Un volume V de cette solution (que nous voulons désioniser) est placé dans le compartiment central de l'électrodialyseur. Soit S la surface d'une membrane, on peut écrire :

$$\frac{d\,C_i}{dt} = J_i \frac{S}{V} \qquad \text{Eq. (2.1)}$$

Avec : dC_i = variation de la concentration de la solution en ion i, pendant le temps d t.

J_i = flux de l'ion i, en nombre de particules par unité de temps et de section.

L'équation de Nernst Planck (voir appendice) s'écrit :

$$\frac{dC_i}{d\,t} = -\left(U_i Z_i \frac{d\emptyset}{dx} + \delta_i\right) \frac{S}{V} C_i - \frac{S}{V} D_i \frac{dC_i}{dx} \qquad \text{Eq. (2.2)}$$

Avec : pour l'ion i :

- U_i = mobilité électrochimique
- Z_i = charge de l'ion
- D_i = coefficient de diffusion
- δ_i = vitesse du centre de gravité
- $\emptyset$ = potentiel électrique.

Soit C_{isp} la concentration en ion i de l'électrolyte support et h l'épaisseur de la membrane, en supposant que les concentrations sont homogènes de part et d'autre de la membrane on pose :

$$\frac{dC_i}{d\,x} = \frac{C_i - C_{isp}}{h} \qquad \text{Eq. (2.3)}$$

L'équation (2.2) s'écrit :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\left[\frac{S}{V}\left(U_i Z_i \frac{d\phi}{dx} + \delta_i + \frac{D_i}{h}\right)\right] C_i + \frac{SD_i}{V\,h} C_{isp} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

posons :

$$\lambda_i = \frac{S}{V}\left(U_i Z_i \frac{d\phi}{dx} + \delta_i + \frac{D_i}{h}\right)$$

$$\Delta_i = \frac{S}{V} \quad \frac{D_i}{h}$$

Nous ne pouvons intégrer l'équation (2.4) que, si nous connaissons les fonctions $\lambda_i = f(t)$ et $\Delta_i = g(t)$. Nous supposons que λ_i et Δ_i sont des constantes ne dépendant que des conditions expérimentales. Nous vérifierons ensuite, expérimentalement que cette approximation se justifie et qu'elle fournit une bonne description macroscopique des cinétiques d'ED.

Nous appellerons respectivement λ_i et Δ_i, coefficients apparents moyens de transfert et de diffusion de l'ion "i" dans nos expériences.

L'intégration de l'équation (2.4) donne :

$$C_i = (C_{io} - C_{i.lm})e^{-\lambda_i t} + C_{i.lm} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

Avec C_{io} = concentration au temps t = 0

$C_{i.lm} = \Delta_i C_{isp}/\lambda_i$ = concentration limite d'électrodialyse pour $t \to \infty$.

Les courbes cinétiques expérimentales de désionisation des solutions s'ajustent très bien avec l'équation (2.5) et permettent de déterminer les valeurs de λ_i et $C_{i.lm}$ pour des conditions d'ED fixées (tableau II.1). Ces valeurs sont portées dans le tableau (II.2) avec les unités suivantes :

- le temps en heures
- les concentrations en ion gramme/litre.

Conditions d'ED	ion "i"	λ_i (h^{-1})	$C_{i.lm}$ (Ig/l)
1	Na^+ Cl^-	0,195	4.10^{-4}
2	Na^+ Cl^-	0,195	$< 10^{-4}$
3	NO_3^- Na^+	0,185	4.10^{-4}

Tableau (II.2) - Coefficients des équations cinétiques d'ED

II.2.2 - Dialyse

a) Appareillage

Les électrodialyseurs en verre, au nombre de trois, peuvent être facilement transformés en simples dialyseurs. Il suffit de supprimer les électrodes et de remplacer les membranes échangeuses d'ions par des membranes non sélectives, ainsi que l'électrolyte support par une circulation d'eau distillée. Le circuit, compartiment central-cellule de mesure, reste inchangé. Les dialyseurs sont thermostatés au moyen de serpentins disposés dans chacun des trois compartiments, dans lesquels circule un fluide isotherme. On peut ainsi travailler à température constante, entre l'ambiante et 80°C. Le schéma d'ensemble du montage est représenté sur la figure (II.6).

Un dispositif identique à celui utilisé pour la précipitation, monté sur la cellule de mesure, permet de réguler le pH du produit désionisé pendant la dialyse par introduction automatique de solution acide ou basique.

1. Circulation de la suspension
2. Circulation eau distillée
3. Circuit thermostaté
4. Cellule de controle du pH
5. pH mètre
6. Enregistreur
7. Burette automatique

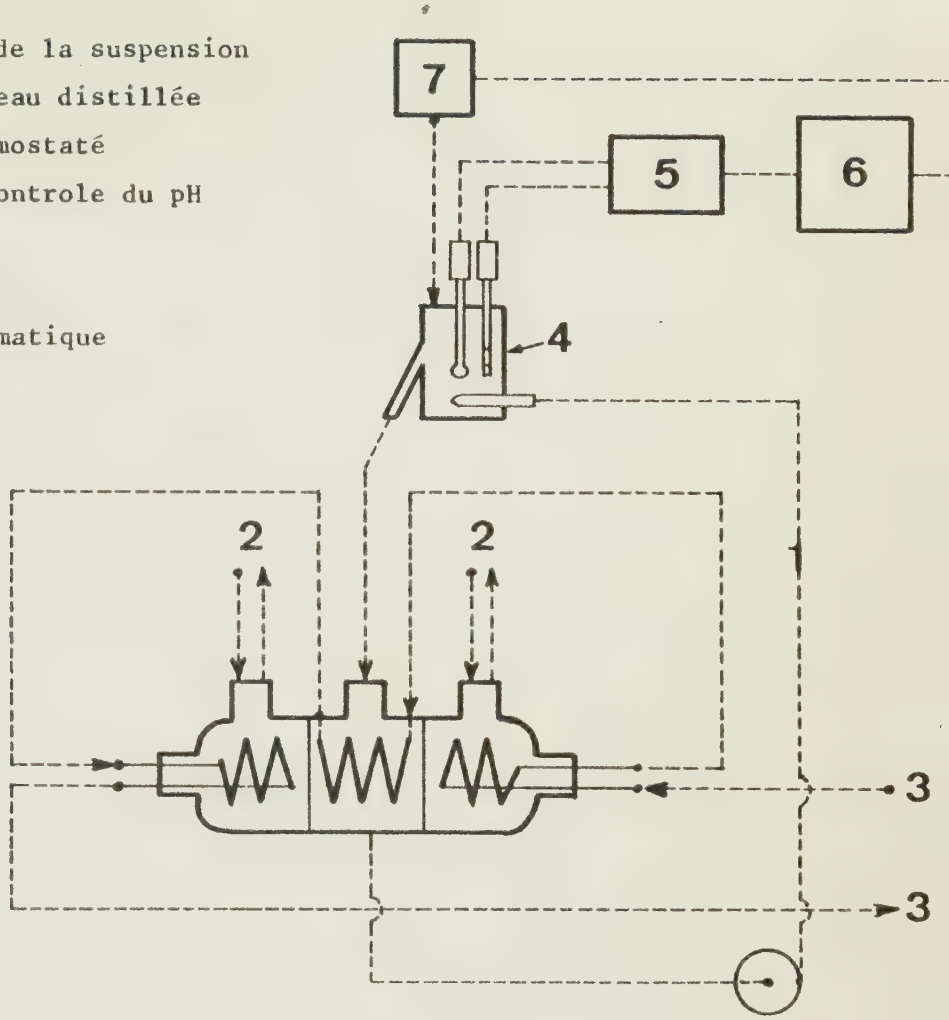


Figure (II.6)

b) Etalonnage des dialyseurs

Pour les mêmes raisons qu'en ED, nous avons déterminé les cinétiques de désionisation par dialyse de solutions de NaCl à différentes températures.

Sur la figure (II.7) nous avons tracé trois cinétiques de désionisation isotherme à 40,50 et 60°C pour des solutions de NaCl de concentration initiale égale à une mole par litre. Les compartiments extérieurs sont parcourus par une circulation d'eau distillée.

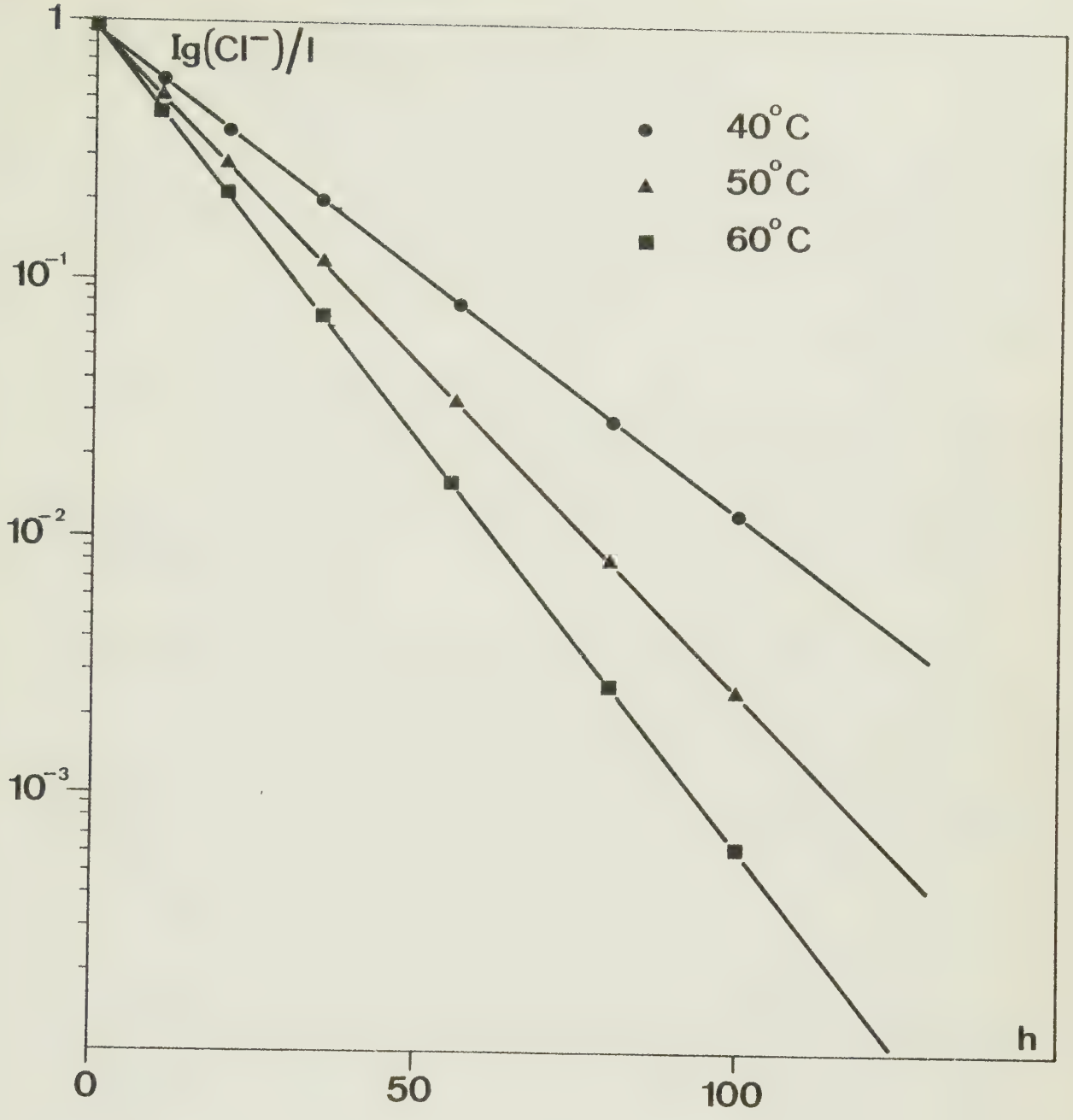


Figure (II.7) - Etalonnage du dialyseur

Nous voyons que les cinétiques de désionisation suivent parfaitement la première loi de Fick, que l'on peut écrire dans notre cas :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{S}{V} D_i \frac{dC_i}{dx} \qquad \text{Eq. (2.6)}$$

Avec : S = surface d'une membrane

D_i = coefficient de diffusion de l'ion i

V = volume de solution dialysée

C_i = concentration en ion "i" exprimée en Igr/l

En effet, en intégrant l'équation (2.6) on obtient l'équation (2.7)

$$C_i = C_{io} e^{-\Gamma_i t} \qquad \text{Eq. (2.7)}$$

Avec : C_{io} = concentration initiale en ion i

$\Gamma_i = D_i S/Vh$ coefficient apparent de diffusion de l'ion i

h = épaisseur de la membrane de dialyse

qui montre une variation linéaire du logarithme de la concentration ionique en fonction du temps.

Les valeurs de Γ_i pour les trois températures étudiées sont :

40°C ; $\Gamma_i = 0{,}0436\ h^{-1}$

50°C ; $\Gamma_i = 0{,}0592\ h^{-1}$

60°C ; $\Gamma_i = 0{,}0737\ h^{-1}$

avec l'heure comme unité de temps, et les concentrations ioniques exprimées en Igr/l.

II.2.3 - Mûrissement

On appellera mûrissement des gels, l'évolution qu'ils subissent au cours du temps, lorsqu'ils sont conservés dans un milieu fermé, agité et maintenu à température constante.

L'appareil que nous avons utilisé pour faire mûrir un certain nombre de gels d'alumine est représenté sur la figure (II.8). Celui-ci est constitué par cinq bacs thermostatés. Dans chaque bac, seize godets en polychlorure de vinyle de 250 cm^3, fermés par un couvercle à vis, sont fixés sur un arbre transversal (comme le montre la figure II.8) animé d'un mouvement de rotation.

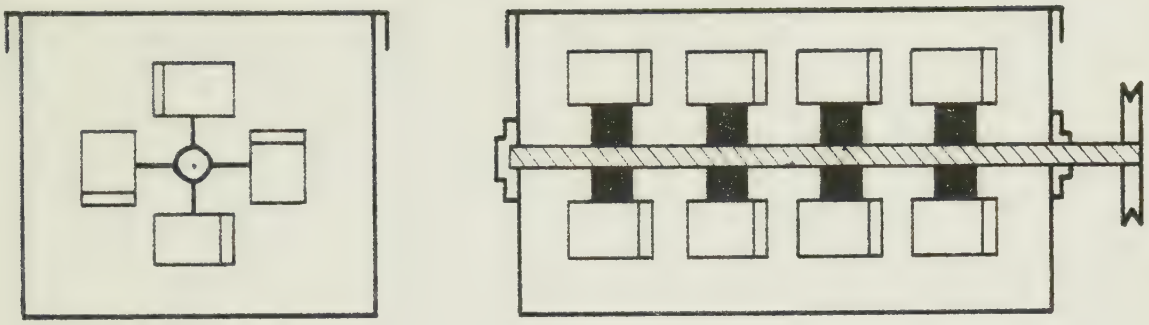


Figure (II.8) - Appareil de mûrissement

II.3 - Examen des produits

II.3.1 - Analyses chimiques

Les analyses chimiques, destinées à déterminer les concentrations ioniques des suspensions et des gels étudiés, ont été effectuées soit directement sur les suspensions après mise en solution de l'hydroxyde d'aluminium par l'acide sulfurique, soit après centrifugation de la suspension par analyse séparée de la solution et du gel. Le gel d'hydroxyde d'aluminium est également solubilisé par l'acide sulfurique.

Nous avons analysé les éléments suivants : Al^{3+}, NO_3^-, Cl^-, Na^+.

a) Dosage de Al^{3+}

L'ion Al^{3+}, en solution sulfurique, est dosé par complexométrie, en milieu tamponné de pH 5,5 par l'E.D.T.A. et le chlorure cuivrique. La fin du titrage est déterminée par potentiométrie à l'aide de l'appareil "Titrayit" Prolabo. L'addition, lors du dosage, de thiocyanate de potassium, augmente le saut de potentiel et permet d'obtenir une coupure franche de la coulée de burette.

b) Dosage de NO_3^-

L'ion NO_3^- est dosé par colorimétrie. Le réactif utilisé est l'acide phénoldisulfonique, avec lequel l'ion NO_3^- donne un dérivé nitré jaune. Ce réactif est très sensible, mais la méthode, pour être reproductible, doit être

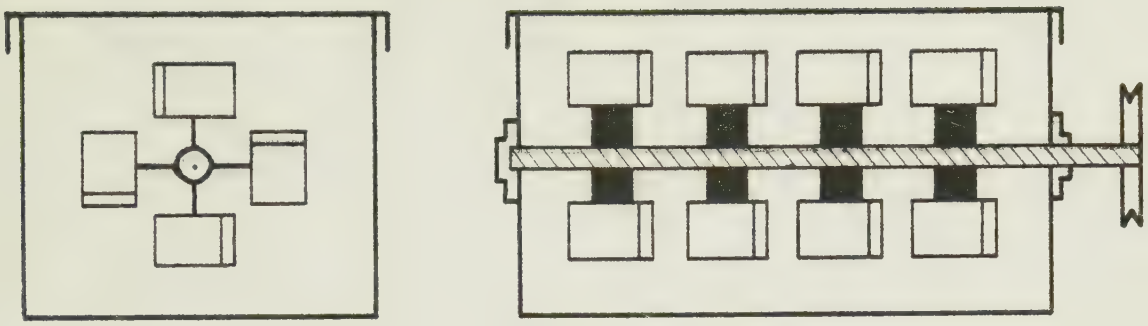


Figure (II.8) - Appareil de mûrissement

II.3 - Examen des produits

II.3.1 - Analyses chimiques

Les analyses chimiques, destinées à déterminer les concentrations ioniques des suspensions et des gels étudiés, ont été effectuées soit directement sur les suspensions après mise en solution de l'hydroxyde d'aluminium par l'acide sulfurique, soit après centrifugation de la suspension par analyse séparée de la solution et du gel. Le gel d'hydroxyde d'aluminium est également solubilisé par l'acide sulfurique.

Nous avons analysé les éléments suivants : Al^{3+}, NO_3^-, Cl^-, Na^+.

a) Dosage de Al^{3+}

L'ion Al^{3+}, en solution sulfurique, est dosé par complexométrie, en milieu tamponné de pH 5,5 par l'E.D.T.A. et le chlorure cuivrique. La fin du titrage est déterminée par potentiométrie à l'aide de l'appareil "Titrayit" Prolabo. L'addition, lors du dosage, de thiocyanate de potassium, augmente le saut de potentiel et permet d'obtenir une coupure franche de la coulée de burette.

b) Dosage de NO_3^-

L'ion NO_3^- est dosé par colorimétrie. Le réactif utilisé est l'acide phénoldisulfonique, avec lequel l'ion NO_3^- donne un dérivé nitré jaune. Ce réactif est très sensible, mais la méthode, pour être reproductible, doit être

effectué avec beaucoup de soins. La coloration est plus intense en milieu basique.

Nous avons utilisé pour les mesures, le photocolorimètre Jean et Constant, avec la longueur d'onde 420 m μ et une cuve de 50 mm.

c) Dosage de l'ion Cl^-

L'ion Cl^- est dosé par volumétrie avec le nitrate d'argent et le thiocyanate de potassium comme réactifs, l'alun ferrique en milieu nitrique comme indicateur coloré (méthode de Volhard)

d) Dosage de l'ion Na^+

Nous avons dosé l'ion sodium, en solution sulfurique, par absorption atomique avec le spectrophotomètre Perkin Elmer 303.

II.3.2 - Examens physiques

Les examens physiques effectués sur les gels d'alumine sont les suivants : diffraction des rayons X, microscopie électronique, mesure de surface BET.

a) Diffraction des rayons X

Les examens ont été effectués par la section CARM à l'Usine Péchiney - Gardanne sur les gels frais simplement essorés, à l'aide du diffractomètre Siémens, avec la radiation CoKα. La vitesse d'enregistrement du diffractogramme étant de 1/2° minute.

b) Microscopie électronique

Nous avons effectué les examens de microscopie électronique au laboratoire des mécanismes de croissance cristalline de Monsieur Le Professeur KERN. Les cristaux d'hydroxyde d'aluminium ont été observés directement (après séchage sous vide) en prélevant une goutte de suspension sur une grille porte

objet en cuivre, recouverte d'une membrane support en collodion.

c) Surfaces spécifiques BET

Les surfaces spécifiques ont été calculées d'après la méthode BET. Les mesures ont été faites, dans les laboratoires de l'usine Péchiney-Saint Gobain de Salindres, par adsorption d'azote à basse tempérautre sur les gels séchés sous vide à 80°C pendant 24 heures.

III - ORIENTATION DE L'ETUDE

III - ORIENTATION DE L'ETUDE

On peut situer le domaine de pH dans lequel a lieu la précipitation de gel d'alumine entre les valeurs 4 côté acide et 11 côté basique ; en dessous et en dessus de ces valeurs, on trouve respectivement des solutions de sel de l'ion Al^{3+} et des solutions d'ion aluminate auquel on peut donner la formule $Al(OH)_4^-$. La figure (III.1) ci-dessous (empruntée aux travaux de Lanaspèze et Eyraud), qui représente la courbe de neutralisation d'une solution de sel d'aluminium par une base, met en évidence le domaine de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium.

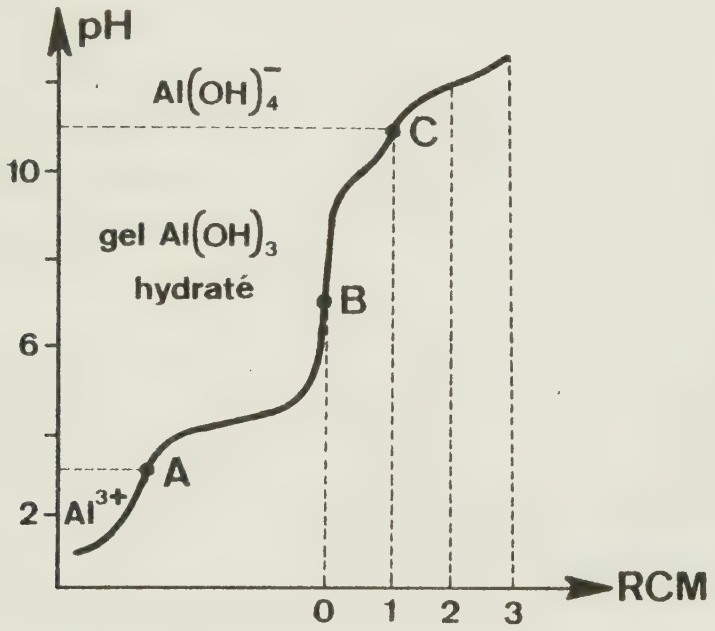


Figure (III.1)

Le rapport caustique moléculaire (RCM) porté en abscisse est égal à :

$$RCM = \frac{OH^- \text{ total provenant de la base}}{Al \text{ total}}, \text{ ou bien } RCM = \frac{Na_2O}{Al_2O_3}$$

Entre les pH 3 et 7, l'alumine précipite sous forme de gel amorphe suivant la réaction :

$$Al^{3+} + 3\ OH^- \longrightarrow Al(OH)_3$$

Entre les pH 7 et 10,5, le gel se disperse, on obtient en c une solution d'ions aluminate suivant la réaction :

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4$$

Un certain nombre d'essais d'orientation, au cours desquels nous avons observé le comportement de gels préparés à différents pH, pris dans le domaine de précipitation de l'hydroxyde amorphe, ont montré que :

- les gels précipités à pH 9,5 et plus, sont très faciles à désioniser ; quelques lavages suffisent à éliminer complètement les ions étrangers. L'évolution cristalline se produit très rapidement, même dans la solution mère, et l'on obtient de la bayerite.

- les gels précipités à pH 8,5 sont plus difficiles à désioniser. Ils retiennent fortement une fraction des anions provenant de la solution mère emprisonnés au moment de la précipitation. La quantité d'ions plus fortement retenue par le gel est de l'ordre de 0,1 Igr/M d'Al_2O_3. Ces gels sont amorphes en fin de précipitation mais leur cristallisation en hydrargillite peut être obtenue par mûrissement après quelques lavages, ou par évolution en milieu dialysé.

- les gels précipités à pH 4, retiennent très fortement une grande quantité d'anions (de 0,2 à 0,5 Igr/M d'Al_2O_3). Ceux-ci ne peuvent être extraits par lavage car le gel se présente sous forme de particules très dispersées, et l'on ne peut pas filtrer sa suspension. En dialyse, l'élimination des anions est très lente, elle n'a pas été poursuivie dans les essais d'orientation jusqu'à l'obtention du produit cristallisé.

Nous avons pu désioniser complètement et obtenir un produit cristallisé en bayerite et hydrargillite en traitant la suspension de gel par électrodialyse.

Les photos 1, 2 et 3, effectuées au microscope électronique sur des gels précipités aux trois pH 9,5 - 8,5 - 4,5, montrent respectivement des cristaux de bayerite obtenus dès la fin de la précipitation, des cristaux d'hydrargillite en forme de plaquettes hexagonales, un fragment amorphe d'un

gel lavé et mûri pendant plusieurs jours.

Dans le cadre général de notre travail, qui porte sur l'étude des causes de la rétention des ions par les gels d'alumine, et des effets de ces ions sur la cristallisation des gels, nous voulons porter plus particulièrement notre intérêt sur les gels présentant une possibilité d'évolution directe en hydrargillite. Les résultats des essais préliminaires nous montrent que les gels précipités à pH compris entre 4 et 8,5 répondent à cette condition. Nous choisirons donc dans ce domaine de pH, pour la suite de nos expériences, deux pH de précipitation : 8,5 et 5,5.

Le pH 8,5 se trouve à la limite au delà de laquelle l'évolution du gel se fait spontanément en bayerite.

Le pH 5,5 exhalte les phénomènes de retention des anions et d'inhibition de l'évolution cristalline, il est interessant d'étudier le comportement des gels précipités à ce pH, lors de divers traitement de désionisation et de mûrissement.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1 - Cinétiques de désionisation par électrodialyse des suspensions de gel, examen des produits obtenus.

IV.1.1 - Introduction

Dans ce chapitre nous avons porté notre intérêt principalement sur l'étude cinétique de la désionisation des suspensions de gel par la méthode d'ED*, cela en vue d'obtenir rapidement un produit pur et finement cristallisé.

Les conditions d'obtention des différentes suspensions étudiées, ainsi que les conditions opératoires d'électrodialyse sont identiques ou très voisines.

Nous avons été amené à effectuer et étudier différents essais de désionisation par ED, dans des conditions apparement semblables, car l'allure des courbes cinétiques obtenues variait notablement d'un essai à l'autre sans qu'on puisse attribuer ces variations aux conditions initiales imposées au système.

C'est en nous attachant à chercher l'origine de ce phénomène, que nous avons pu mettre en évidence l'importance déterminante, sur l'allure des cinétiques de désionisation en ED, d'un facteur non contrôlé.

Nous verrons que les résultats obtenus en ED (qui seront confirmés et complétés par les essais de dialyse et de mûrissement exposés au chapitre 4) peuvent être extrapolés et appliqués à d'autres conditions de précipitation et de traitement, et qu'ils nous permettent, dans la troisième partie de notre exposé, de formuler des hypothèses théoriques sur les phénomènes élémentaires qui régissent le comportement des gels d'alumine en suspension.

---

* ED : électrodialyse

Les essais effectués sont au nombre de cinq. Ils sont repérés par les références : E1, E2, E3, E4, E5. Les cinétiques de désionisation par ED sont suivies dans les deux "phases" constituant la suspension : le gel et la solution, par analyse des ions Cl^- ou NO_3^- et Na^+ (chapitre II). On obtient ainsi pour chaque essai quatre courbes cinétiques.

Pendant l'ED de la suspension de gel, on suivra également :

- l'évolution du pH de la suspension,
- l'évolution cristalline du gel aux rayons X.

IV.1.2 - Précipitation des suspensions

Le mode opératoire est décrit au chapitre II.

Les réactifs utilisés sont : solution d'acide nitrique et d'aluminate de sodium pour l'essai E1, solution de chlorure d'aluminium et d'aluminate de sodium pour les essais E2, E3, E4 et E5.

Le pH de précipitation est égal à :

- 8,5 pour les essais E1, E2, E3, E4.
- 7 pour l'essai E5.

La température est de 30°C pour tous les essais.

La teneur en Al_2O_3 des suspensions précipitées est de 50gr/l.

IV.1.3 - Conditions d'électrodialyse

L'appareillage utilisé et le mode opératoire sont détaillés au chapitre II.

Les conditions particulières à chaque essai sont résumées dans le tableau (IV.1).

Essai	ddp d'ED volts.	Electrolyte anodique	Electrolyte cathodique	Température d'ED.
E1	20	$H NO_3$ 0,25 N	Na OH 0,25 N	25 °C
E2 *	20	Na Cl 0,05 N	Na Cl 0,05 N	25 °C
E3	20	Na Cl 0,5 N	Na Cl 0,5 N	25 °C
E4	20	Na Cl 0,5 N	Na Cl 0,5 N	25 °C
E5	20	Na Cl 0,5 N	Na Cl 0,5 N	25 °C

Tableau IV.1
Conditions opératoires d'ED

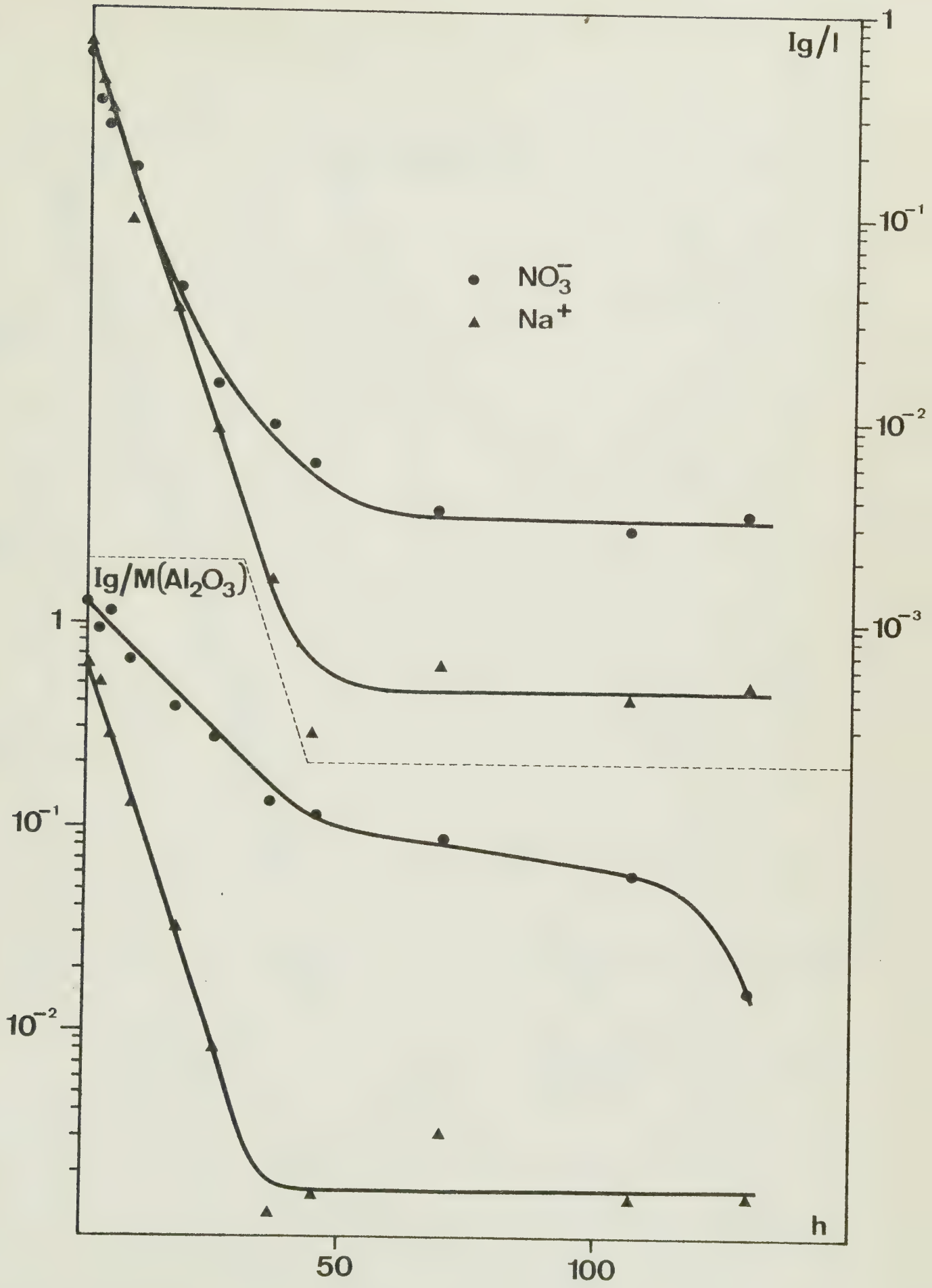
* La concentration en début d'ED a été fixée, comme dans les autres essais, à 0,5 N pour éviter le régime transitoire, en début de désionisation, observé avec la concentration 0,05 N (chapitre II).

IV.1.4 - Allure des cinétiques de désionisation des suspensions de gel en ED.

a) Cinétiques de désionisation des solutions

Nous avons tracé pour les différents essais sur les figures, IV.1, IV.3, IV.5, IV.7, IV.9. Les variations de la concentration des ions NO_3^- ou Cl^- et Na^+ en fonction de la durée d'ED.

Si l'on excepte l'essai E3 qui est particulier et dont nous parlerons plus loin, l'allure générale de toutes ces courbes est identique et analogue à celle qu'on observe pour la désionisation d'une solution pure en ED (chapi-


lg/l
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
NO_3^-
Na^+
$lg/M(Al_2O_3)$
1
10^{-1}
10^{-2}
h
50
100

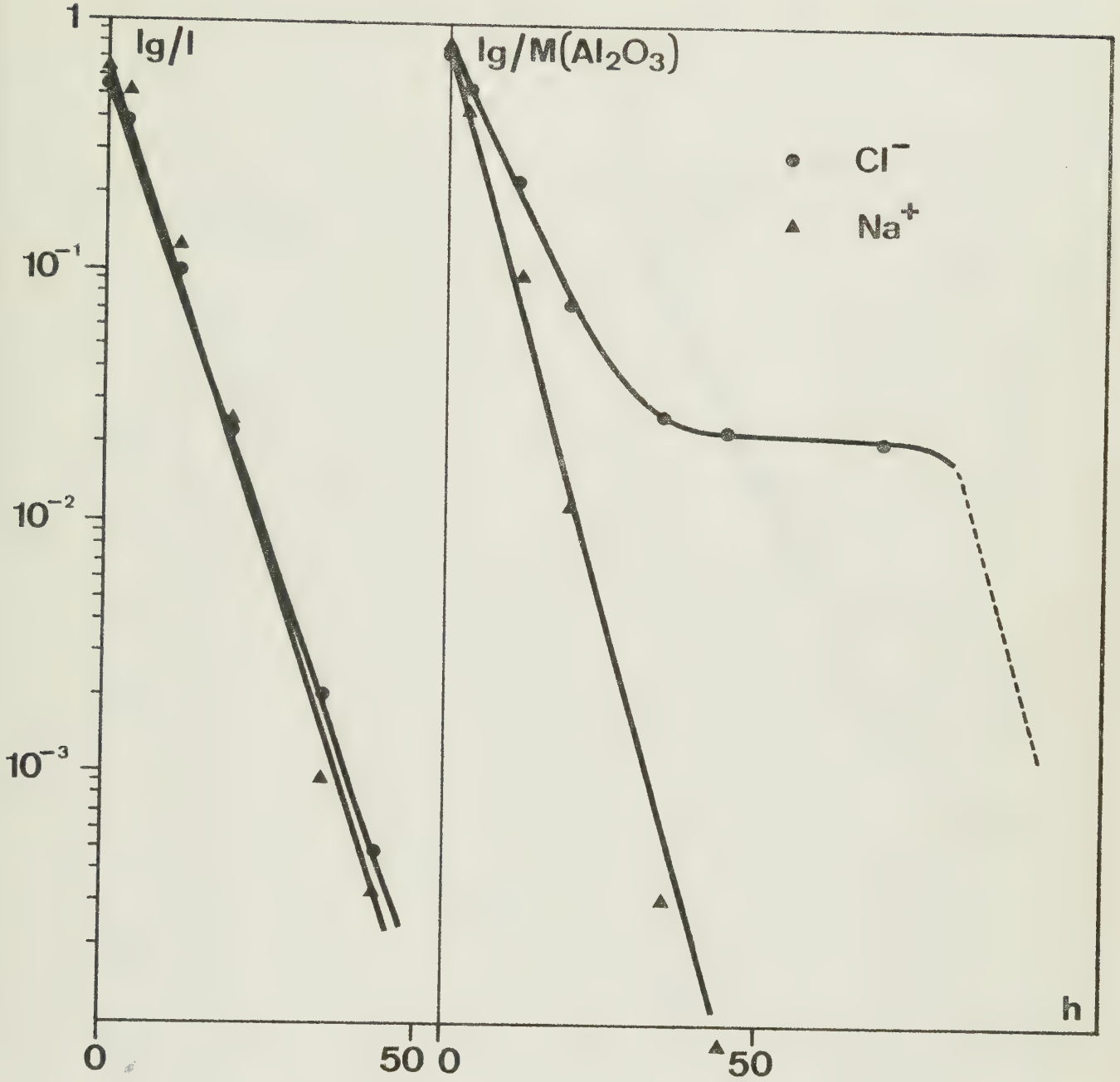


Figure (IV.3)
Essai E2

Figure (IV.4)
Essai E2

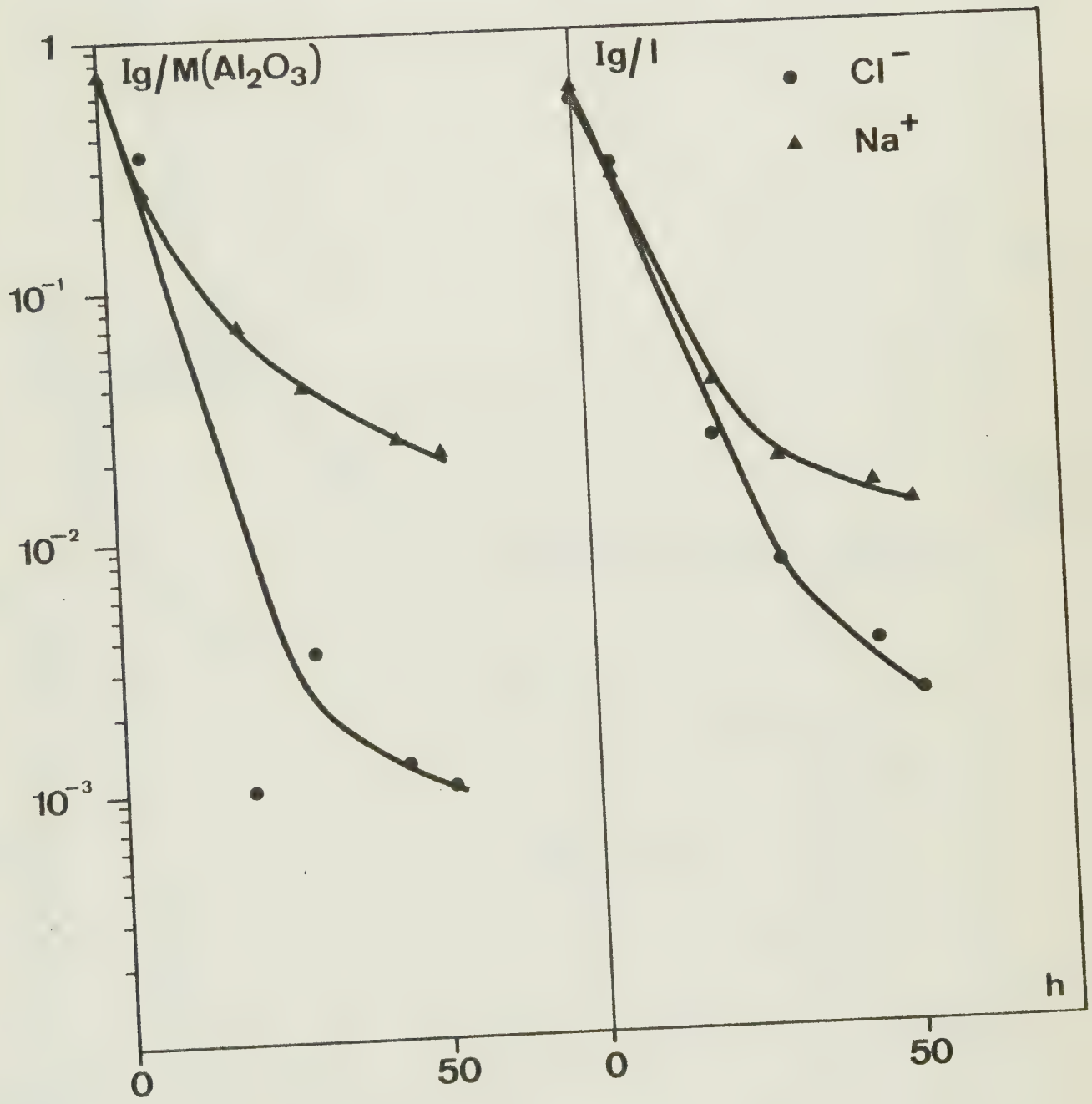


Figure (IV.6)
Essai E3

Figure (IV.5)
Essai E3

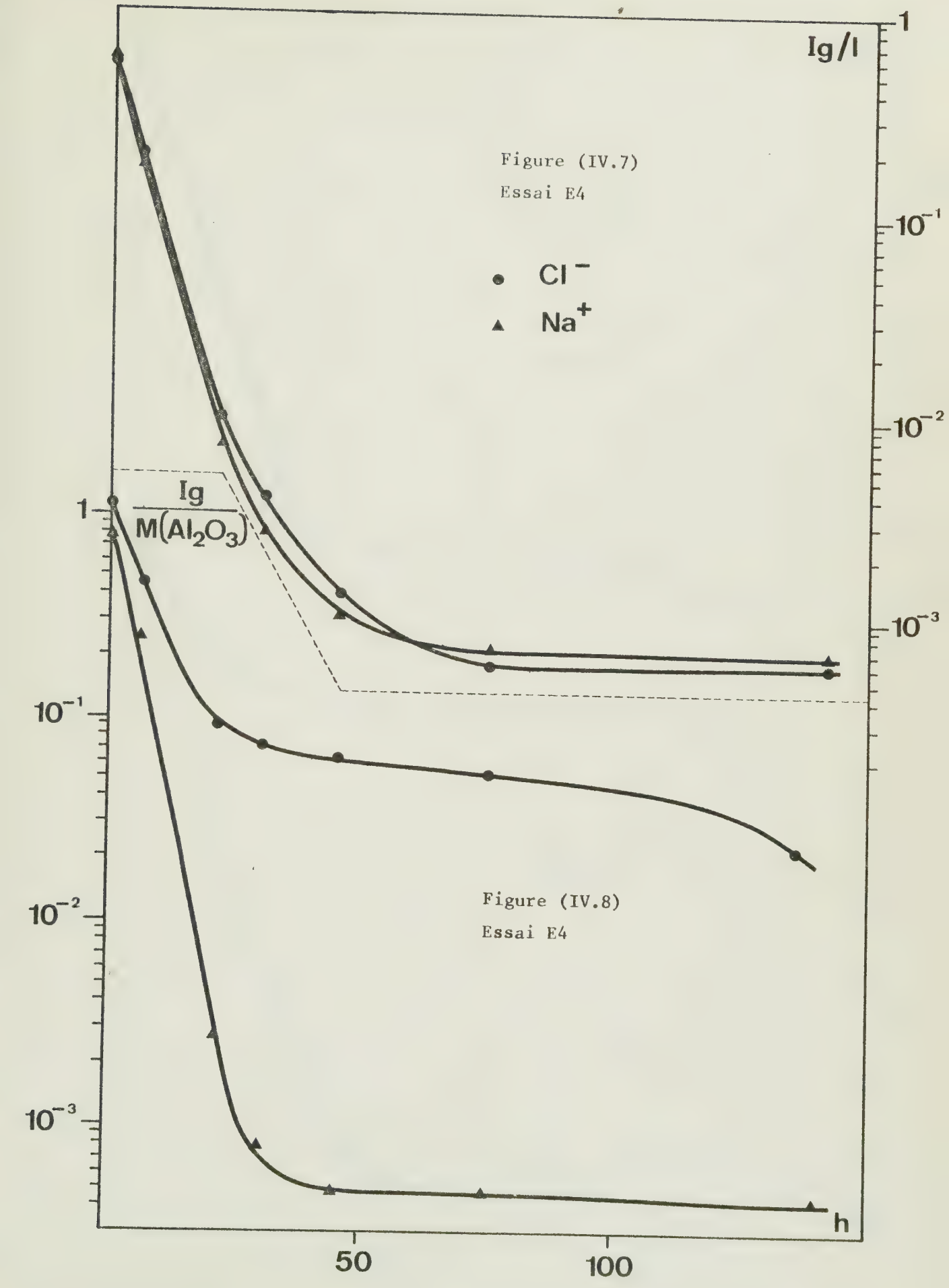


Figure (IV.7)
Essai E4

Figure (IV.8)
Essai E4

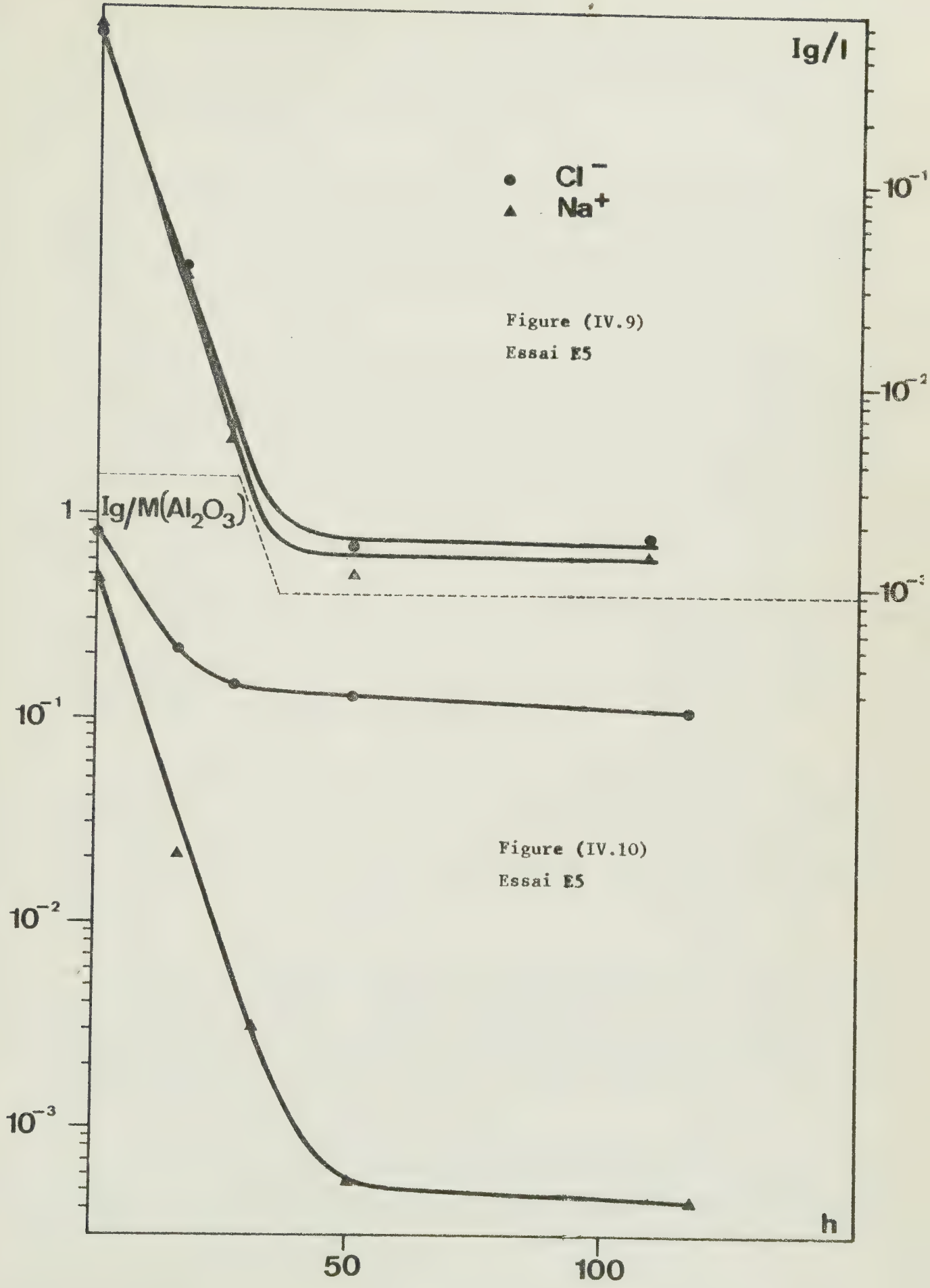


Figure (IV.9)
Essai E5

Figure (IV.10)
Essai E5

tre II). Le début des courbes montre une désionisation rapide à allure exponentielle, puis la vitesse d'élimination des ions décroît et la courbe vient se raccorder à un palier de désionisation limite.

On constate également que les cinétiques d'élimination de l'anion (NO_3^- ou CL^-) et du cation (Na^+) sont très peu différentes, avec cependant une tendance pour l'anion à s'éliminer moins rapidement que le cation. Cette différence est la plus apparente dans l'essai E1 (figure IV.1).

En résumé de ces observations, nous dirons que les cinétiques "idéales" de désionisation des solutions avec gel sont identiques à celles obtenues pour des solutions pures en ED. Nous donnerons plus loin, quand nous aurons exposé l'ensemble des résultats de ces essais, l'explication des différences quantitatives (par rapport aux solutions pures) observées dans nos expériences.

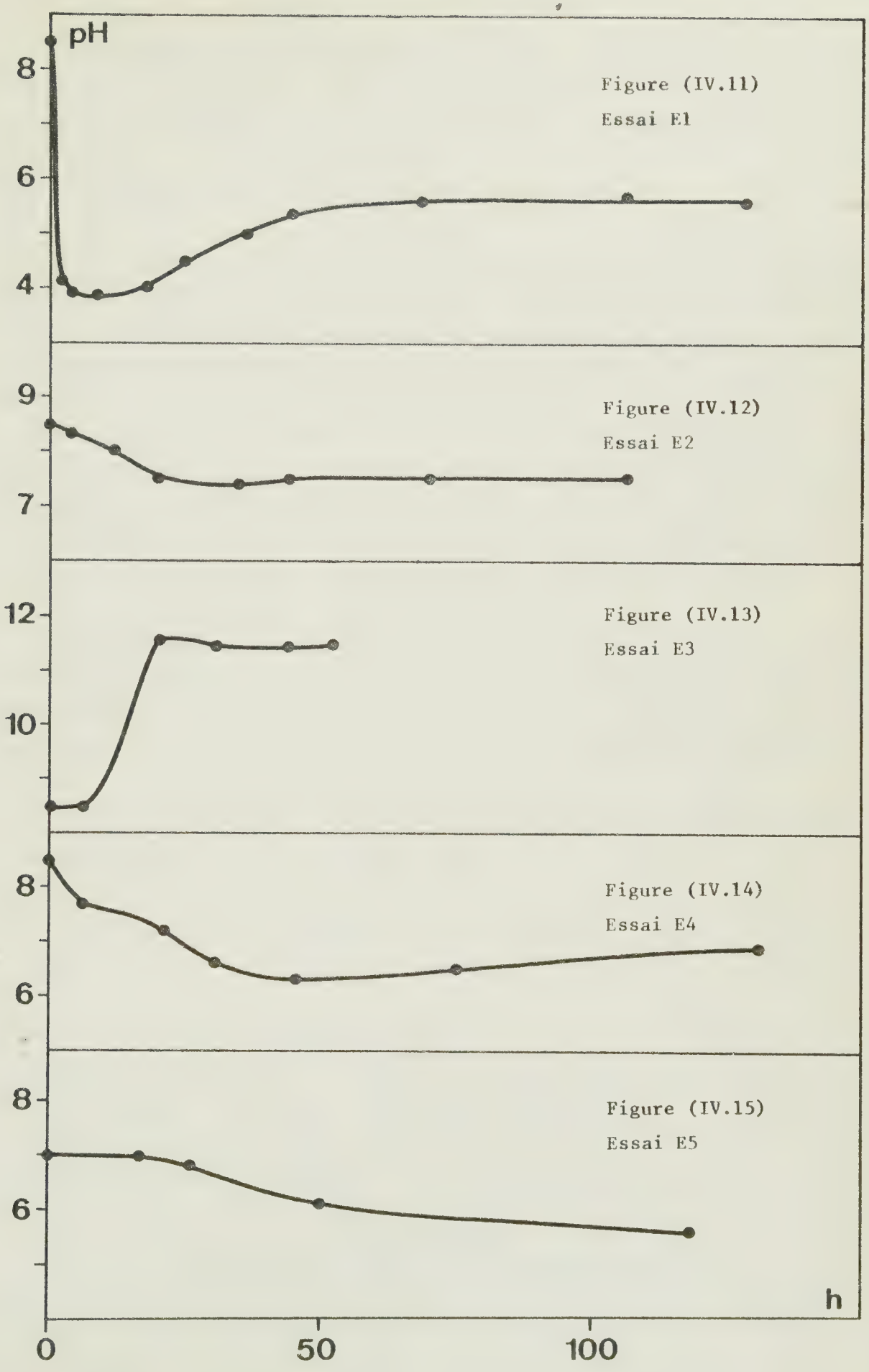
b) Cinétiques de désionisation des gels

Les figures IV.2, IV.4, IV.8, IV.10, pour les essais E1, E2, E4, E5 montrent que les cinétiques de désionisation du gel sont très différentes pour l'anion et le cation. Ces résultats mettent en évidence la rétention préférentielle, importante, des anions par les gels étudiés.

On retrouve, pour les cinétiques d'élimination de l'anion du gel, la forme générale des courbes cinétiques d'électrodialyse, mais ici le palier de désionisation a une valeur très supérieure à la limite imposée par les conditions d'électrodialyse. Les anions sont fortement retenus par les particules d'hydroxyde.

Dans la première partie des courbes (décroissance exponentielle de la concentration), la vitesse d'élimination des anions est plus petite que celle des cations. Enfin, après le palier de désionisation, une troisième phase cinétique apparait sur certaines courbes (figures IV.2, IV.8) où la désionisation reprend de nouveau.

Les cinétiques d'élimination des cations du gel sont identiques à celles observées pour les solutions. Les gels d'alumine dans les conditions étudiées ne retiennent pas les cations.


pH
8
6
4
Figure (IV.11)
Essai E1
9
7
Figure (IV.12)
Essai E2
12
10
Figure (IV.13)
Essai E3
8
6
Figure (IV.14)
Essai E4
8
6
Figure (IV.15)
Essai E5
h
0
50
100

On retiendra de ces observations que le gel a une grande affinité pour les anions présents dans la suspension et les retient fortement lorsqu'on essaie de le désioniser, alors que les cations ne sont pas retenus.

IV.1.5 - Evolution du pH des suspensions

Les variations du pH de la suspension au cours de l'ED sont représentées par les figures IV.11, IV.12, IV.13, IV.14, IV.15. Nous voyons (tableau IV.1) que les conditions d'ED ne permettent pas de contrôler ni de prévoir, de façon précise, l'évolution du pH des suspensions. En effet, nous avons vu au chapitre II, que les conditions d'ED identiques des essais E3, E4, et E5 assurent, dans le compartiment central de l'électrodialyseur, un pH égal à 7. Donc, dans ces conditions, la marche propre de l'ED ne devrait pas perturber l'évolution du pH de la suspension, et puisque les conditions initiales de ces essais sont identiques, on devrait avoir la même évolution du pH, ce qui n'est pas le cas.

La chute brusque du pH de la suspension E1 en début d'ED est en relation avec les conditions d'ED, puisque nous avons observé des phénomènes semblables pour les mêmes conditions, avec des solutions pures (chapitre II). Le régime du pH dans l'ED de la suspension E2 est voisin de celui d'une solution pure.

Nous avons porté dans le tableau (IV.2) le pH moyen de la suspension au cours de l'ED pour différents essais, soit :

$$pH_m = \frac{1}{t} \int_0^t pH \, dt$$

Essai	E1	E2	E3	E4	E5
pH_m	4,4	7,8	10,5	7,2	6,8

Tableau (IV.2)

pH moyen des suspensions en électrodialyse

IV.1.6 - Examen rayons X des gels désionisés

Les gels étudiés sont tous amorphes aux rayons X en début d'ED. Ils restent amorphes pendant toute la première phase de la désionisation (décroissance exponentielle de la concentration anionique dans le gel en fonction du temps) et c'est sur la fin de la deuxième phase (palier d'élimination des anions du gel) ou au début de la troisième qu'on observe la cristallisation. Dans tous les essais, excepté l'essai E3, nous avons obtenu un mélange de trihydroxydes (bayerite et hydrargillite). Dans l'essai E3, nous avons obtenu seulement de la bayerite.

IV.1.7 - Ajustement des courbes cinétiques à une équation de la forme :

$$C = (C_o - C_p)\, e^{-at} + C_p$$

La forme générale des différentes courbes cinétiques obtenues en ED pour la désionisation des suspensions de gel, semblable à celle obtenue pour une solution pure, se prête bien à un ajustement avec une équation de la forme (chapitre II) :

$$C_i = (C_{io} - C_{ip})\, e^{-a_i t} + C_{ip} \qquad \text{Eq. (4.1)}$$

où C_{io} et C_{ip} sont respectivement les concentrations en ion i, initiales et au niveau du palier.

Remarquons que dans le cas du gel, pour l'anion, cet ajustement n'est valable que pour les deux premières phases cinétiques.

L'équation (4.1) se met sous la forme :

$$y = a_i t + b \qquad \text{Eq. (4.2)}$$

Avec $y = \text{Log.}\ (C_i - C_{ip})$

$b = \text{Log.}\ (C_{io} - C_{ip})$

On détermine les valeurs de a et b par la méthode des moindres carrés, en prenant pour C_p la valeur (obtenue par itération) qui donne le meilleur

coefficient de corrélation entre les valeurs ajustées et observées.

Nous avons porté dans le tableau (IV.3) ci-après :
- les valeurs ajustées des coefficients a_i pour chacune des courbes cinétiques des différents essais.
- les valeurs des coefficients apparents de transfert λi en ED pour des solutions pures, désionisées dans les mêmes conditions que les suspensions.
- les valeurs ajustées des coefficients C_{ip}.
- les valeurs des coefficients $C_{i.lm}$ (chapitre 2) obtenues dans les mêmes conditions que C_{ip} pour des solutions pures.

Essai	E1		E2		E4		E5	
Ion i	NO_3^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
A_i gel	0,072	0,178	0,127	0,230	0,157	0,269	0,115	0,196
A_i solution	0,167	0,179	0,170	0,195	0,178	0,191	0,175	0,185
λ_i	0,185	0,185	0,195	0,195	0,195	0,195	0,195	0,195
C_{ip} gel	≈0,11	$1,6 10^{-3}$	≈0,022	$<10^{-4}$	≈0,056	$4 10^{-4}$	≈0,12	$4 10^{-4}$
C_{ip} solution	$4 10^{-4}$	$3 10^{-3}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$7 10^{-4}$	$6 10^{-4}$	$1,7 10^{-3}$	$1,4 10^{-3}$
$C_{i.lm}$	$4 10^{-4}$	$4 10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$4 10^{-4}$	$4 10^{-4}$	$4 10^{-4}$	$4 10^{-4}$

Tableau (IV.3)
Ajustement des courbes cinétiques

Nous constatons que les coefficients a_i des solutions ont des valeurs proches de celles des coefficients λ_i, mais légèrement inférieures surtout pour les cinétiques d'élimination des anions (NO_3^- ou Cl^-).

Les coefficients a_i, relatifs aux cinétiques de désionisation du sodium dans le gel ont aussi des valeurs proches de celles des coefficients λ_i, mais elles s'en écartent par valeur supérieure.

Les coefficients a_i relatifs a l'anion (NO_3^- ou Cl^-) dans le gel ont des valeurs nettement inférieures à celles des coefficients λ_i.

Les concentrations au niveau du palier pour les cinétiques de désionisation des solutions et du gel (dans le cas des cations) sont du même ordre de grandeur que les concentrations limites des solutions pures correspondantes.

Par contre, les concentrations de palier des cinétiques d'élimination des anions du gel sont au moins cent fois supérieures.

Remarques sur le comportement des suspensions de gel en ED : les cinétiques de désionisation de la suspension E3 effectuées dans les mêmes conditions que pour les suspensions E4 et E5, sont totalement différentes (figures IV.5 et IV.6). Pour cet essai, dans le gel comme dans la solution, le sodium s'en va moins rapidement que le chlore, et on remarque (figure IV.13) que le pH de la suspension monte brusquement jusqu'à la valeur 11,6 au cours de l'électrodialyse. Nous attribuons cette marche particulière aux dépôts de gel(sur les membranes)qui se sont produits pendant l'ED et qui ont été effectivement observés à l'arrêt de la manipulation.

Dans cet essai, nous avons constaté un colmatage très important de la membrane cathodique alors qu'en général, on a observé pour les autres essais une migration et un dépôt plus ou moins importants du côté anodique.

Le seul facteur pouvant expliquer ces faits, puisque étant le seul à avoir varié, est le pH de la suspension et l'on peut déjà remarquer que :

a) lorsque le pH de la suspension croît depuis la valeur 8,5 du début de l'ED
- le gel ne retient plus les anions.
- les particules d'hydroxyde semblent chargées négativement.

b) lorsque le pH de la suspension décroît depuis la valeur 8,5 du début de l'ED
- le gel retient fortement les anions.
- les particules d'hydroxydes semblent chargées positivement.

Les écarts des valeurs, observés entre les coefficients λ_i et $C_{i.lm}$, des solutions pures d'une part, et les coefficients a_i et C_{ip} pour les solutions d'autre part, s'expliquent vraissemblablement par les raisons suivantes :

a) l'écart entre les coefficients de transfert a_i et λ_i est dû au dépôt du gel sur les membranes qui peut ralentir la migration des ions.

b) l'écart entre les coefficients $C_{i.lm}$ et C_{ip}, surtout pour les cinétiques relatives à l'ion NO_3^-, provient du fait que lorsque le pH est relativement faible, le gel et la solution des suspensions sont difficiles à séparer complètement par centrifugation ou filtration. Le gel entraîné par la solution retient une certaine quantité d'anions, ce qui crée une erreur systématique sur la mesure des concentrations de la solution.

En résumé des observations effectuées sur l'allure des cinétiques de désionisation en ED des suspensions de gel, on retiendra :

a) les solutions des suspensions présentent les mêmes cinétiques de désionisation que les solutions pures (aux erreurs expérimentales près).

b) le gel, lorsque le pH ne dépasse pas la valeur de départ (8,5), présente des cinétiques de désionisation très différentes pour l'anion et le cation.

b.1 le cation n'est pas retenu par le gel : le sodium se partage également entre la solution de la suspension et la solution retenue par le gel au moment de la précipitation

b.2 l'anion est fortement retenu par le gel. Les cinétiques de désionisation correspondantes sont différentes pour les quatre essais E1, E2, E4, E5. Le seul facteur susceptible d'expliquer ces variations est le pH des suspensions électrodialysées dont l'évolution, différente dans chaque essai, a été provoquée par des facteurs aléatoires (dépôts de gel, début de colmatage des membranes, etc) qui ont perturbés la marche de l'ED.

Nous avons donc essayé de relier quantitativement, l'allure des cinétiques d'élimination de l'anion du gel pour les différents essais, à l'évolution du pH de la suspension.

IV.1.8 - Effet du pH du milieu sur les cinétiques de désionisation en ED

a) Relation entre les coefficients a_i et le pH des suspensions

L'examen des courbes de désionisation des gels montre que l'abaissement du pH de la suspension entraine un ralentissement de l'élimination des anions en début d'ED. Pour rendre compte quantitativement de cette observation, nous avons tracé (figure IV.16) les variations du rapport a_1/λ_i, relatif à l'anion dans le gel, en fonction du pH moyen de la suspension.

Les coordonnées des points de la (figure IV.16) sont portés dans le tableau (IV.4).

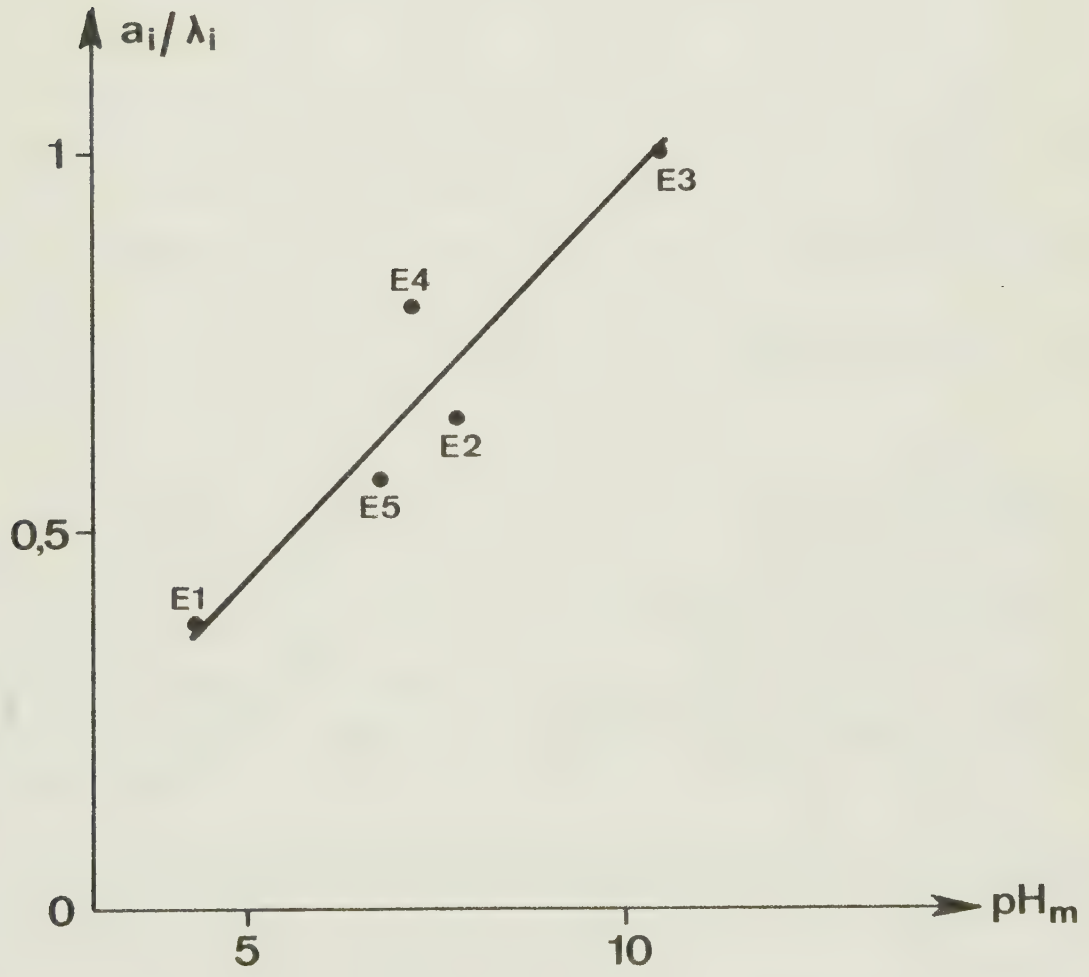


Figure (IV.16)

Essai	E1	E2	E3	E4	E5
a_i / λ_i	0,389	0,650	1,08	0,805	0,570
pH m	4,4	7,8	10,5	7,2	6,8

Tableau (IV.4)

Nous voyons qu'il existe une corrélation entre les variations de a_i/λ_i et du pH moyen de la suspension. L'équation de la droite de régression, obtenue à partir de ces points, s'écrit :

$$a_i/\lambda_i = 0,115\ PH_m - 0,08 \qquad \text{Eq. (4.3)}$$

Il est bien évident que l'équation empirique (4.3), qui rend bien compte du sens de variation du coefficient a_i en fonction du pH de la suspension, décrit globalement le phénomène puisque le pH moyen peut être assez différent du pH instantané qui, lui, module effectivement la cinétique de désionisation.

b) Relation entre le pH des suspensions et l'ordonnée du palier des cinétiques de désionisation.

Les concentrations ioniques des gels ne sont pas rigoureusement constantes sur les paliers de désionisation. De même, le pH évolue au cours du temps au niveau du palier. On ne peut donc pas représenter la concentration et le pH du palier sur une courbe avec un seul point. Nous avons tracé sur la (figure IV.17), pour chacun des essais E1, E2, E4, E5, la concentration résiduaire en anion dans le gel en fonction du pH, pour différents points du palier relatif à chaque essai.

Les coordonnées de ces points sont portées dans le tableau (IV.5).

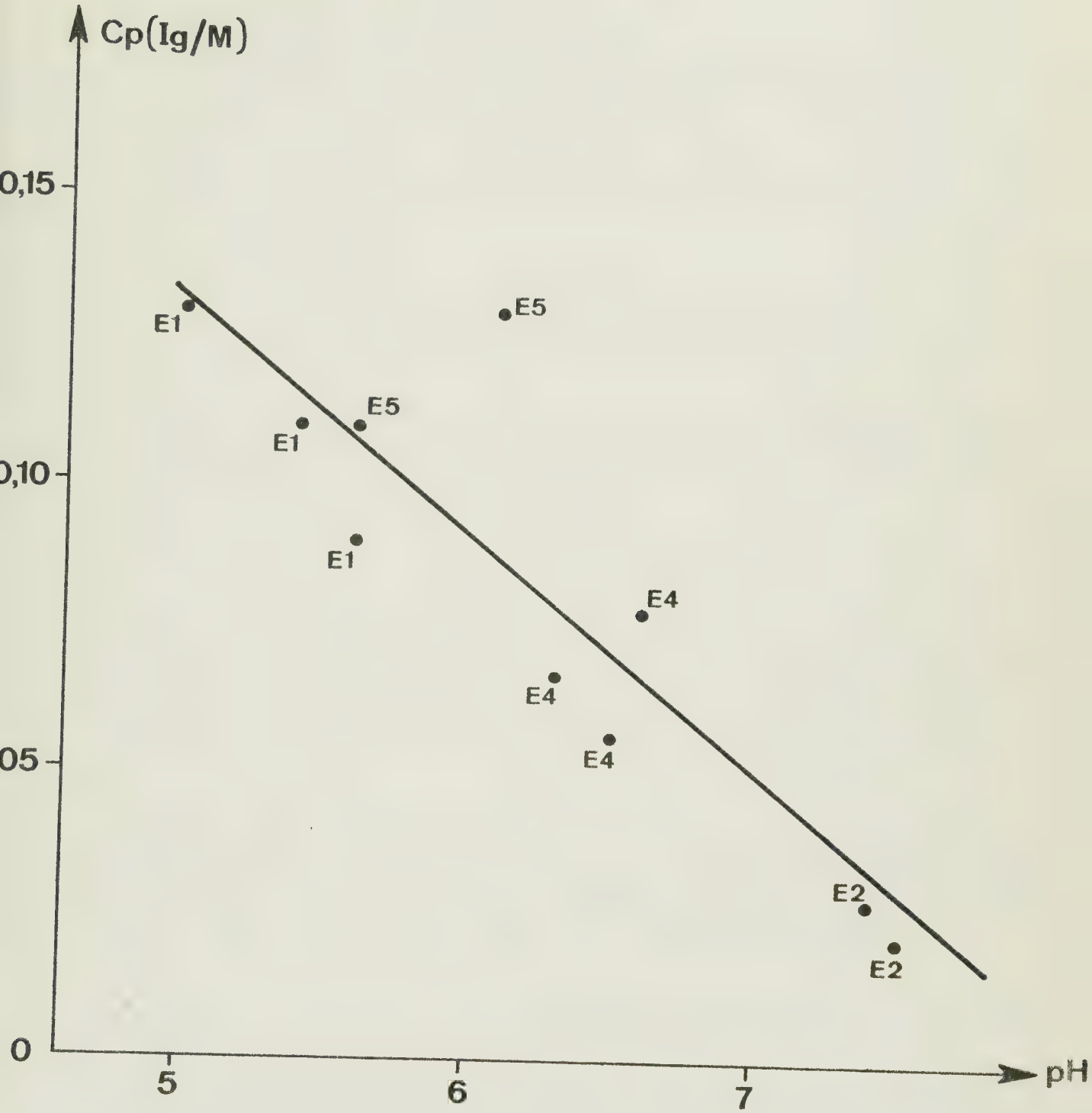


Figure (IV.17)

E1		E2		E4		E5	
pH	C_{ip}	pH	C_{ip}	pH	C_{ip}	pH	C_{ip}
5	0,13	7,4	0,028	6,6	0,078	6,1	0,13
5,4	0,11	7,5	0,022	6,3	0,067	5,6	0,11
5,6	0,09	7,5	0,021	6,5	0,056	-	-

Tableau (IV.5)
Concentration anionique dans les gels au niveau
du palier des courbes cinétiques, en fonction du pH.

Les points de la figure (IV.17) se placent raisonnablement de part et d'autre de la droite de régression (obtenue à partir des valeurs expérimentales du tableau (IV.5)) qui a pour équation.

$$C_{ip} = - 0,0415 \ (pH-8,2) \qquad \text{Eq. (4.4)}$$

Il est interessant de noter que, d'après l'équation (4.4) pour pH = 8,2, $C_{ip} = 0$. Cela signifie qu'à pH 8,2 et plus, le gel ne retient plus les anions, ce que nous avons vérifié expérimentalement pour des pH supérieurs à 9 dans les essais d'orientation, et pour des pH supérieurs à 11 dans l'essai E3.

Notons, pour souligner l'intérêt que présente la relation (4.4), (pour l'instant empirique) que celle ci recevra une interprétation fondamentale basée sur les théories électrochimiques des phénomènes de surface ayant lieu à l'interface solide-liquide des particules d'hydroxydes en suspension.

c) Equation du faisceau des courbes cinétiques d'élimination de l'anion du gel

Introduisons dans l'équation (4.1) des courbes cinétiques, les valeurs de C_{ip} et a_i en fonction du pH (pH_p au niveau du palier et pH_m ; pH moyen au cours de l'ED). On obtient, avec le paramètre pH, l'équation du faisceau des courbes cinétiques d'ED (équation 4.5).

$$C_i = \left[C_{io} + 0{,}0415\ (pH_p - 8{,}2) \right] \exp \left[-\lambda_i (0{,}115 pH_m - 0{,}08) t \right] + 0{,}0415(8{,}2 - pH_p) \qquad \text{Eq. (4.5)}$$

L'équation (4.5) montre que la concentration résiduaire anionique dans le gel est, à chaque instant, connue et déterminée uniquement par les conditions initiales d'ED (concentration initiale du gel C_{io}, géométrie de l'électrodiolyseur, nature des membranes et ddp d'ED qui déterminent λ_i) et le régime du pH (contrôlé ou non) de la suspension.

Nous avons tracé sur les figures IV.18 et IV.19 respectivement, le faisceau des courbes calculées par l'équation (4.5) et le faisceau des courbes expérimentales correspondantes.

Nous voyons que l'équation (4.5) rend bien compte du déplacement des courbes en fonction du pH du milieu d'évolution.

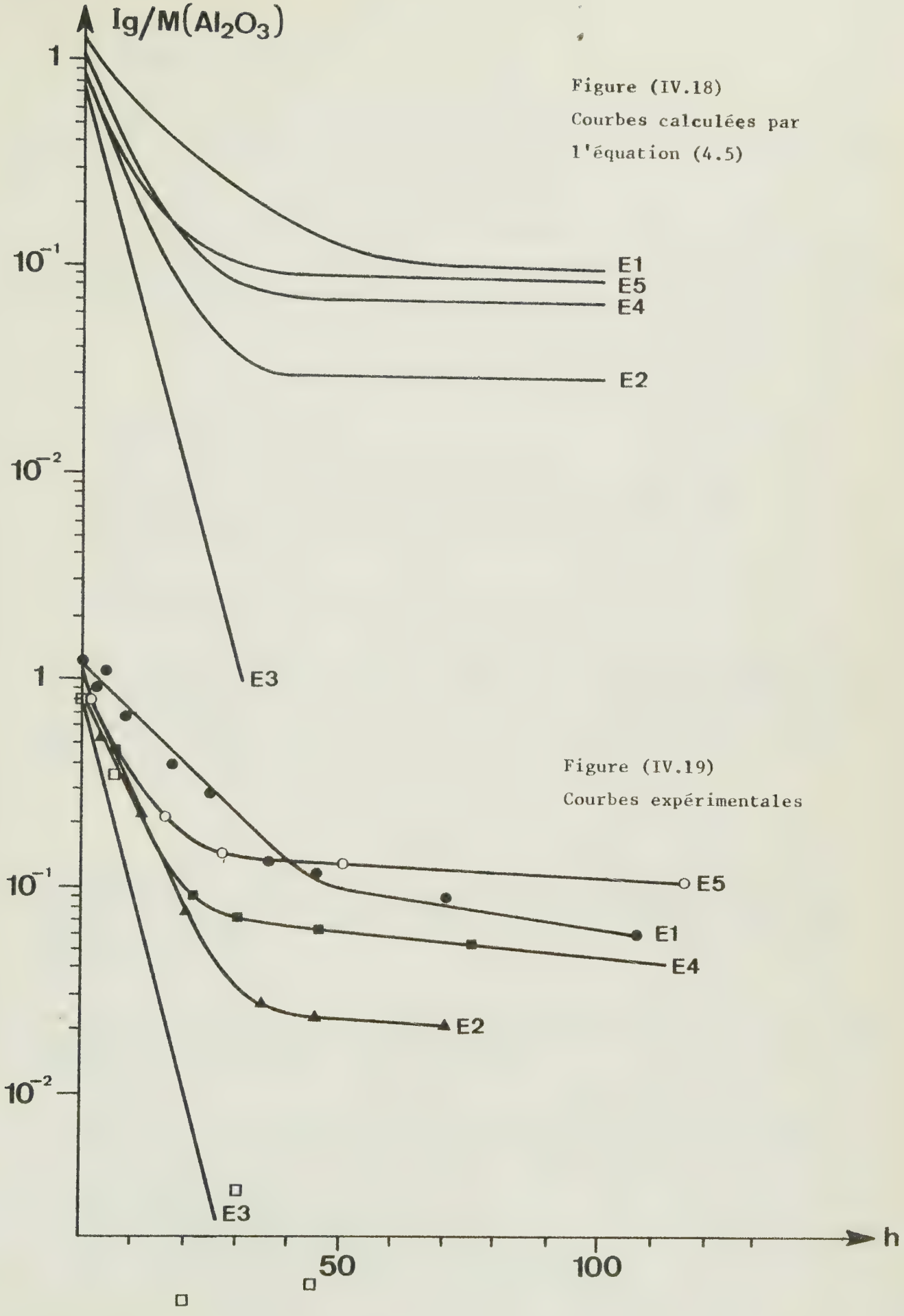


Figure (IV.18)
Courbes calculées par
l'équation (4.5)

Figure (IV.19)
Courbes expérimentales

Conclusions :

- L'étude cinétique de la désionisation des suspensions de gel d'alumine par ED nous permet d'énoncer les résultats suivants :

I - Désionisation de la phase liquide (solution) : celle ci se comporte comme une solution pure. La variation des concentrations ioniques (anions et cations) en fonction du temps est régie par l'équation suivante :

$$C_i = (C_{io} - C_{i.lm}) e^{-\lambda_i t} + C_{i.lm}$$

Avec pour l'ion "i" :
C_{io} = concentration initiale de la solution
$C_{i.lm}$ = " limite imposée par les conditions d'ED
λ_i = coefficient apparent de transfert en ED

II - Désionisation de la phase solide (le gel)

a) Elimination des cations : dans le domaine de pH qui nous interesse (pH<9) le gel ne retient pas les cations sodium. Le gel se désionise comme la solution qu'il a retenue lors de la séparation de la suspension par centrifugation. L'équation des courbes cinétiques obtenues est :

$$C_i = (C_{10} - C_{i.lm}) e^{-\lambda_i t} + C_{i.lm}$$

b) Elimination des anions : pour des conditions expérimentales d'ED fixées, le pH de la suspension au cours de l'ED détermine l'allure de la cinétique de désionisation du gel.

Lorsque le pH de la suspension reste inférieur ou égal à 8,2, l'équation cinétique de désionisation a pour expression

$$C_i = \left[C_{io} + 0{,}0415 (pH_p - 8{,}2) \right] \exp \left[-\lambda_i (0{,}115 pH_m - 0{,}08) t \right] + 0{,}0415 (8{,}2 - pH_p)$$

Avec pour l'ion "i" :
C_{io} = concentration initiale
pH_p = pH au niveau du palier de désionisation

pH_m = pH moyen de la suspension au cours de l'ED
λ_i = coefficient apparent de transfert en ED.

Lorsque le pH de la suspension est supérieur à 8,2, le gel ne retient plus les anions, il se désionise comme la solution qu'il renferme.

- La relation $C_{in} = - 0,0415(pH-8,2)$ (Eq. 4.4) mise en évidence par les paliers des courbes cinétiques permet de relier le pH de la suspension à la quantité d'anions adsorbés sur les particules d'hydroxydes d'aluminium. En effet, au niveau du palier des courbes cinétiques, la concentration limite de la solution retenue par le gel, soit environ 4.10^{-4} Ig/l, peut être négligée.

- Le comportement des suspensions de gel en ED nous laisse penser que les particules d'hydroxydes en suspension sont chargées électriquement, et que la charge est :
positive à pH < à 8,2
négative à pH > à 8,2

- La cristallisation de l'hydroxyde d'aluminium au cours de l'ED donne un mélange de trihydrates (bayerite et hydrargillite), le début de la cristallisation semble coïncider avec la reprise de l'élimination des anions du gel (troisième phase cinétique).

Les résultats que nous venons d'énoncer font apparaitre un certain nombre de points qu'il est nécessaire de préciser pour mieux comprendre les phénomènes observés en ED. Nous y consacrerons la 2ème partie expérimentale de notre exposé.

Ces points sont les suivants :
- nature et origine de la charge de surface des particules d'hydroxyde d'aluminium en suspension.
- rôle propre des équilibres ioniques gel-solution dans l'évolution du pH au cours de la désionisation.
- effet de la désionisation et du vieillissement sur l'évolution cristalline de l'hydroxyde en suspension.

IV.2 - Cinétiques de dialyses isothermes, à pH contrôlé, et mûrissement des suspensions de gel. Evolution cristalline des produits au cours du traitement.

IV.2.1 - Introduction

Les essais de désionisation par électrodialuse nous ont montré l'effet du pH du milieu sur l'allure des cinétiques de désionisation des suspensions de gel d'hydroxyde d'aluminium. Nous en avons déduit des équations cinétiques. D'autre part, cette méthode s'est révélée être un moyen efficace et rapide d'élimination des ions étrangers, mais son fonctionnement complexe entraîne certaines difficultés pour obtenir un régime stable du pH dans le compartiment central de l'électrodialyseur.

L'introduction dans le compartiment de travail d'une suspension de particules chargées, accentue davantage ces difficultés en créant des fluctuations aléatoires du pH.

Nous pensons que la cause principale, à laquelle on doit attribuer cette marche aléatoire, est le dépôt de gel sur les membranes de l'électrodialyseur dû à la migration des particules chargées sous l'action du champ électrique.

Ce colmatage, plus ou moins important des membranes, modifie les coefficients de transfert des différents ions, et par voie de conséquence suivant la règle d'électroneutralité, le pH de la solution. Cette modification influe sur la charge des surfaces ainsi que sur la "texture" et sur certains caractères physiques de la suspension électrodialysée (absorption lumineuse, viscosité apparente, taille des particules). Cela crée des conditions nouvelles pour la suite du fonctionnement de l'électrodialyse.

On conçoit ainsi que l'intéraction de ces différents éléments, dont les effets ne sont pas indépendants, soit suffisamment complexe pour paraitre aléatoire et ne puisse être contrôlée par les conditions initiales globales et macroscopiques d'électrodialyse.

En résumé, le régime du pH de la suspension en électrodialyse est fonction de trois facteurs :

- l'équilibre ionique entre le gel et la solution. Nous appellerons par la suite évolution naturelle du pH, le régime de pH dans la suspension dû à ce seul facteur.
- le régime de pH imposé au compartiment central par le fonctionnement de l'électrodialyseur. Celui ci a été étudié au chapitre II, et nous avons vu que dans certaines conditions on pouvait maintenir le pH d'une solution de sel neutre en électrodialyse au voisinage de 7.
- les fluctuations aléatoires du pH provoquées par les phénomènes de dépôt et colmatage des membranes de l'électrodialyseur.

Les tentatives que nous avons effectuées pour essayer de contrôler le pH de la suspension pendant l'électrodialyse par un système de régulation automatique, en introduisant de faibles quantités d'acide ou de base, ne nous ont pas donné satisfaction. Le fait de réguler le pH accentue les dépôts et colmatage des membranes, et rend les résultats cinétiques de désionisation inexploitables.

Nous avons pensé que des expériences analogues en dialyse simple, effectuées à pH contrôlé ou non, nous permettraient de faire des observations intéressantes. En effet, si les opérations de dialyse sont nettement plus longues que celles d'électrodialyse, par contre, les phénomènes qui s'y produisent sont beaucoup plus simples. La suppression du champ électrique élimine les dépôts et colmatages des membranes dûs à la charge des particules, et le remplacement de l'électrolyte support dans les compartiments extérieurs par de l'eau distillée ainsi que la suppression des réactions électrolytiques (anodique et cathodique) permettent d'éviter les perturbations de pH dans le compartiment central dûes au passage du courant électrique.

Le but des essais de dialyse et de mûrissement dont nous allons parler maintenant, est de vérifier et de préciser les résultats obtenus en électrodialyse en se plaçant dans des conditions expérimentales plus simples et mieux définies.

L'appareillage utilisé décrit au chapitre II, est constitué de trois dialyseurs thermostatés. Les suspensions d'hydroxyde d'aluminium étudiées dans ce chapitre sont classées en deux groupes selon leur pH de précipitation qui

est égal soit à 5,5, soit 8,5. Toutes les autres conditions de précipitation sont identiques. Dans chacun des groupes, nous avons effectué deux types de désionisation par dialyse :
- dialyse avec évolution naturelle du pH (le pH de la suspension est déterminé par l'équilibre ionique entre le gel et la solution)
- dialyse à pH contrôlé (le pH est maintenu à une valeur de consigne fixe par addition au cours du traitement de solution d'acide ou de base).

Les expériences de dialyse sont complétées par des essais de mûrissement effectués sur des prélèvements à différents stades de la désionisation des suspensions dialysées.

Les températures de dialyse et de mûrissement sont de 40 ou de 60 °C.

Au cours de ces différentes expériences, nous voulons observer les effets du pH de précipitation, du pH du milieu de traitement, de la température, sur les cinétiques de désionisation des suspensions et sur l'évolution cristalline des gels étudiés.

IV.2.2 - Gels précipités à pH 5,5

L'expérimentation porte sur une série de quatre essais désignés D1, D2, D3, D4.

Les suspensions de gel sont dialysées aux températures de 40°C pour D1 et D3, et 60°C pour D2 et D4. Le pH des suspensions D1 et D2 est régulé à la valeur 5,5 alors que le pH des suspensions D3 et D4 évolue naturellement. Au cours de la désionisation, des prélèvements de suspension D1 et D2 sont mûris à la température de dialyse.

a) Précipitation des suspensions

Les suspensions D1, D2, D3, D4 sont obtenues dans les mêmes conditions qui sont :
- pH = 5,5.
- concentration de la suspension = 50 gr d' Al_2O_3 par litre de suspension.
- température = 30 °C.

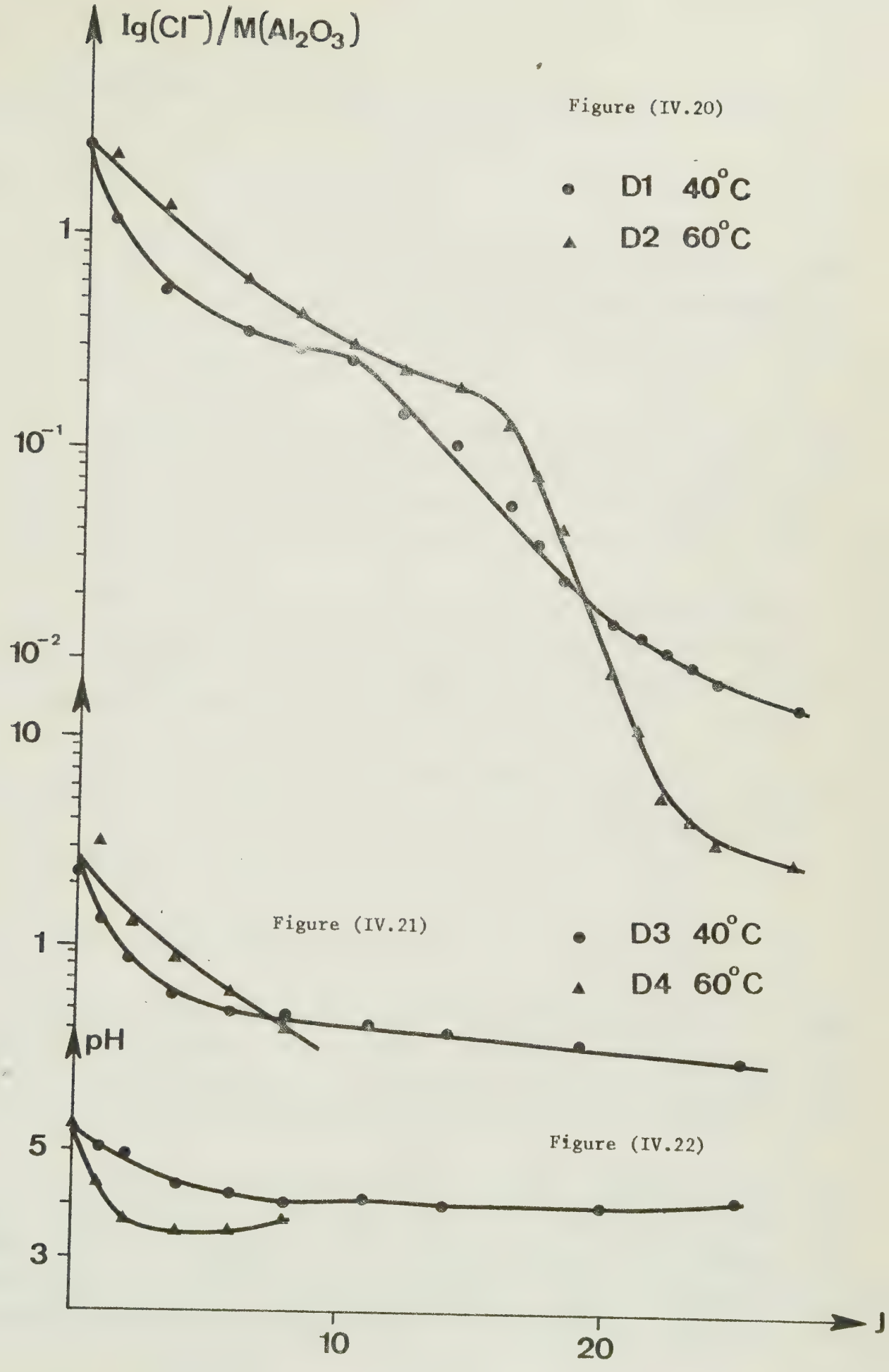


Figure (IV.20)

Figure (IV.21)

Figure (IV.22)

- réactifs utilisés : solutions de chlorure d'aluminium et d'aluminate de sodium. Le mode opératoire est décrit au chapitre II.

b) Désionisation à pH contrôlé

Deux volumes égaux des suspensions D1 et D2 sont dialysés respectivement à 40 et 60°C. On détermine les cinétiques de désionisation des suspensions par analyse des ions Cl^-. Le pH est ajusté à la valeur 5,5 toutes les 24 heures par addition de solution de soude normale.

Des prélèvements de suspension sont périodiquement effectués dans chacun des deux dialyseurs. Une fraction de chaque prélèvement est analysée, observée aux rayons X et au microscope électronique, l'autre fraction est portée à mûrir à la même température en milieu agité jusqu'à la fin des essais de dialyse.

La durée de l'expérience est de 27 jours. Quatre prélèvements sont effectués dans chaque dialyseur, après 3, 7, 13 et 20 jours de dialyse. A l'arrêt de l'expérience, les prélèvements mûris et les produits finaux de dialyse sont examinés aux rayons X et au microscope électronique.

Les examens effectués sur les produits mûris et dialysés sont complétés par quelques mesures de surfaces spécifiques de gels, par la méthode BET.

Les résultats expérimentaux montrent :

b.1) Allure des cinétiques de désionisation

Les deux courbes cinétiques d'élimination du chlore pour les gels dialysés à 40 et 60°C, représentées sur la figure (IV.20) ont la même forme. On peut diviser (de façon évidente sur les courbes de la figure IV.20) les cinétiques en trois parties (la deuxième partie est représentée par un segment de droite).

La première partie a un aspect analogue à celui rencontré sur les cinétiques d'électrodialyse. La concentration en ion Cl^- décroît d'abord assez rapidement, puis moins rapidement et l'on s'attend, comme en électrodialyse, à obtenir un palier de désionisation. La deuxième partie montre au contraire que la désionisation s'accélère, et l'on observe une décroissance exponentielle de la

concentration en fonction du temps.

Dans la 3ème partie la pente des courbes décroît de nouveau, la concentration résiduaire en Cl^- dans le gel est alors très faible, inférieure à 10^{-2} Ig /M(Al_2O_3) pour la dialyse à 40°C et de l'ordre de 10^{-3} Ig/M à 60°C.

Il est intéressant de remarquer que l'effet de la température de dialyse (chapitre II) sur les cinétiques de désionisation est inversé dans la première partie des courbes (par rapport à ce que l'on observe pour une solution pure) puis redevient normale dans la deuxième partie (la pente de la partie linéaire à 60°C est supérieure à la pente de la partie linéaire à 40°C). Nous verrons plus loin, que ce comportement s'explique par l'évolution du pH des suspensions.

b.2) pH des suspensions dialysées et mûries

La dérive du pH des suspensions, par rapport à la valeur 5,5, a toujours lieu du côté acide. On la corrige tous les jours par addition de soude 1N. Les figures synoptiques IV.23 et IV.24 montrent (respectivement à 60°C et 40°C) les dérives journalières du pH des suspensions, et la quantité de soude ajoutée pour ramener le pH à la valeur 5,5

Ce fait remarquable permet de noter dès à présent que le gel, au cours de son évolution, lâche des ions H^+ dans la solution qui le baigne.

On constate (figures IV.23 - IV.24) que la dérive acide du pH est plus importante à 60°C qu'à 40°C. Cela montre que la température a bien un effet positif sur la désorption des protons H^+ du gel dans la première partie des cinétiques. Nous avions déjà remarqué en électrodialyse et nous vérifions en dialyse que l'abaissement du pH des suspensions bloque l'élimination du chlore. L'abaissement périodique du pH pour les essais D1 et D2, en moyenne plus important à 60°C qu'à 40°C, est à l'origine de l'inversion de l'effet de la température sur les cinétiques de désionisation du chlore dans la première partie des courbes de la figure (IV.20). Au cours de la 2ème partie des cinétiques, le gel a perdu la plus grande partie des protons adsorbés lors de la précipitation. Les dérives du pH sont moins importantes, la température retrouve un effet positif sur l'élimination des ions Cl^- restant dans la suspension.

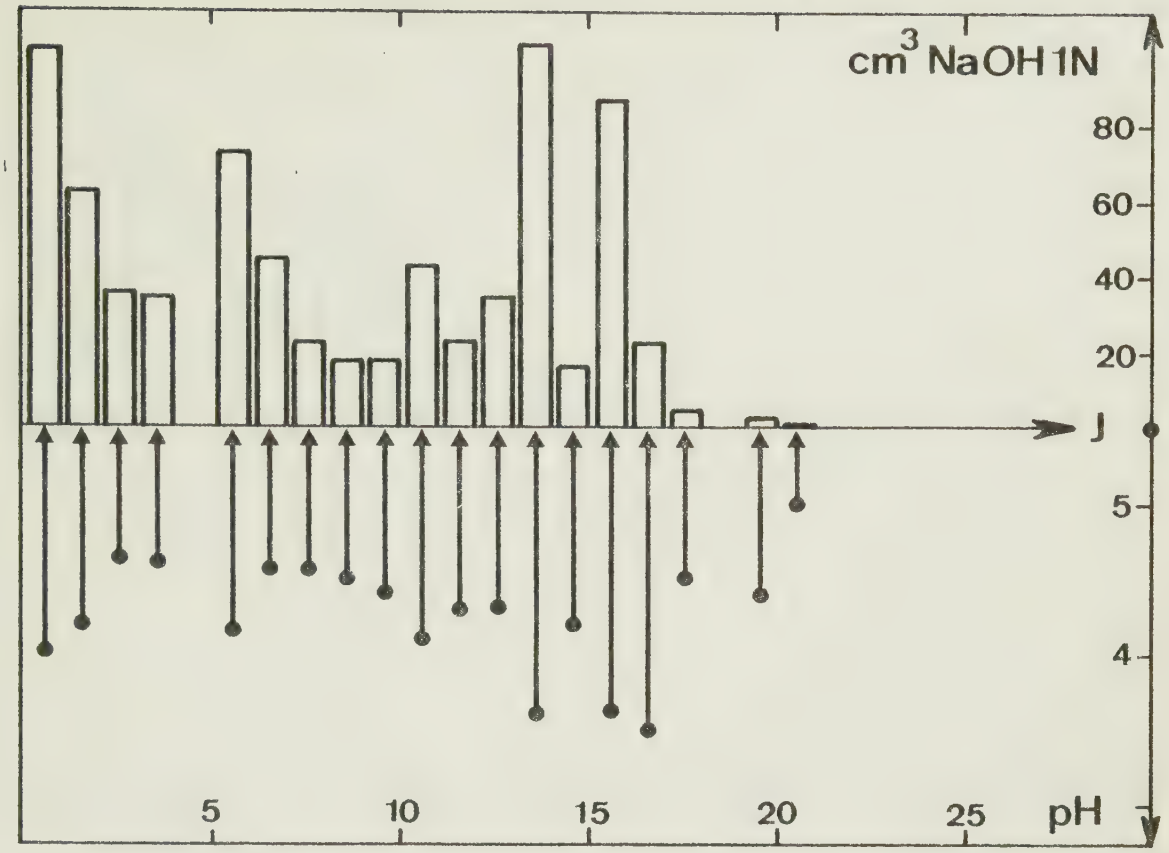


Figure (IV.23)

Remarque : il faut noter, à propos de la 2ème partie des courbes cinétiques, que les résultats des examens physiques (décrits plus loin) montrent que les particules d'hydroxyde ont subi une réorganisation cristalline importante. Nous verrons dans la discussion que ce fait ne peut être ignoré pour expliquer l'allure des cinétiques de désionisation.

Les quantités totales de soude normale ajoutées pour maintenir le pH à 5,5 sont respectivement de 624 et 752 cm^3 pour les températures de 40 et 60°C, ce qui représente l'équivalent de :

- 0,415 Ig $(H^+)/M(Al_2O_3)$ à 40°C
- 0,501 Ig $(H^+)/M(Al_2O_3)$ à 60°C

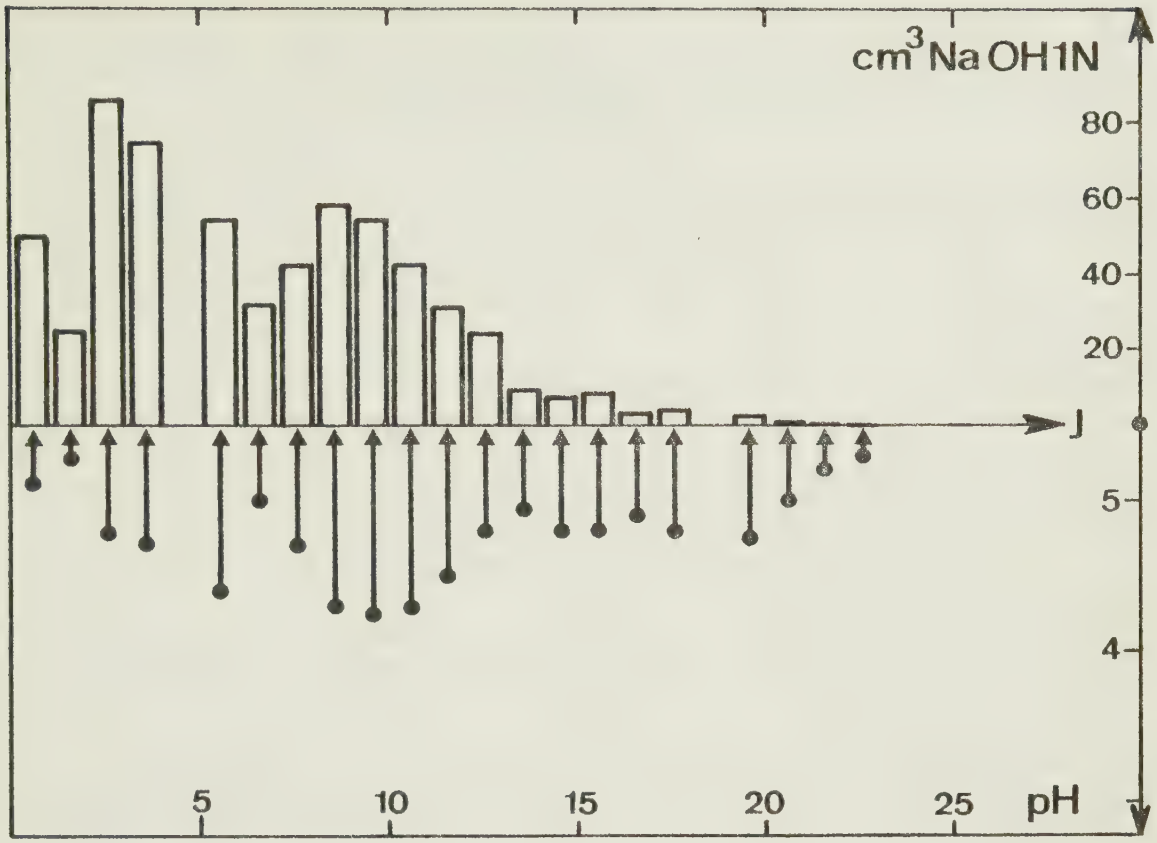


Figure (IV.24)

L'évolution du pH des suspensions mûries est décrit par le tableau (IV.6). Nous avons mesuré le pH des 4 échantillons de gel mûris, repérés par les références 0M, 1M, 2M, 3M. Le pH de chaque prélèvement de suspension dialysée a été ajusté à la valeur 5,5 avant mûrissement.

On constate que le pH diminue après mûrissement, ce qui indique que des protons H^+ quittent le gel.

L'abaissement du pH des suspensions est plus important à 60°C qu'à 40°C pour le gel (0); par contre, après 3 jours de dialyse la température n'a plus d'effet sur l'évolution du pH.

Référence Gel	pH en début de mûrissement.	Durée de dialyse avant mûrissement Jours	Durée du mûrissement Jours	pH final du gel mûri à 40°C	pH final du gel mûri à 60°C
OM	5,5	0	27	4,65	3,60
1M	5,5	3	24	3,70	3,80
2M	5,5	7	20	3,55	3,50
3M	5,5	13	14	3,95	4,00

Tableau IV.6 - pH des suspensions mûries

b.3) Diffraction rayons X des gels

Les examens de rayons X effectués sur les gels mûris et dialysés sont portés dans le tableau (IV.7).

Il est difficile à la vue de ces résultats de trouver un seuil de désionisation précis qui sépare nettement deux domaines, l'un dans lequel la concentration résiduaire en anion soit suffisamment faible pour permettre l'obtention d'une phase cristallisée, l'autre au contraire où la quantité d'anion retenue empêche définitivement la cristallisation. On dira plutôt, que le gel cristallise d'autant plus facilement qu'il est mieux désionisé. On notera cependant, que le gel non désionisé n'évolue pas après 27 jours de mûrissement.

Ce n'est qu'après 7 jours de dialyse suivis de 20 jours de mûrissement que les premières traces d'un produit organisé apparaissent aux rayons X. Après 27 jours de dialyse, la cristallisation est encore faible ; on n'obtient que quelques raies principales de l'hydrargillite.

Il faut souligner que le produit obtenu dans ces essais est de l'hydrargillite et qu'on n'a pas décelé de trace de bayerite.

Prélèvements	Essais.	Cl^- gel Ig / M	Température de traitement	Durée de dialyse	R X *	Durée de mûrissement	R X *
0	D1, D2	2,52	-	0	am	27 j	am
1	D1	0,53	40 °C	3 j	am	24 j	am
	D2	1,38	60 °C		am		am
2	D1	0,29	40 °C	7 j	am	20 j	td hy
	D2	0,41	60 °C		am		td hy
3	D1	0,11	40 °C	13 j	td hy	14 j	hy
	D2	0,20	60 °C		td hy		hy
4	D1	0,017	40 °C	20 j	hy	7 j	hy
	D2	0,0097	60 °C		hy		hy
5	D1	0,0063	40 °C	27 j	hy	0	
	D2	0,0013	60 °C		hy		

Tableau (IV.7) - Analyse rayons X des gels dialysés et mûris

Abréviations : * am = amorphe
td hy = tendance hydrargillite
hy = hydrargillite

b.4) - Evolution de la surface spécifique des gels

Les surfaces spécifiques des gels dialysés et mûris sont déterminées par adsorption d'azote à basse température, les calculs sont effectués suivant la méthode BET simplifiée.

Les résultats obtenus sont illustrés par le tableau (IV.8) et la figure (IV.25).

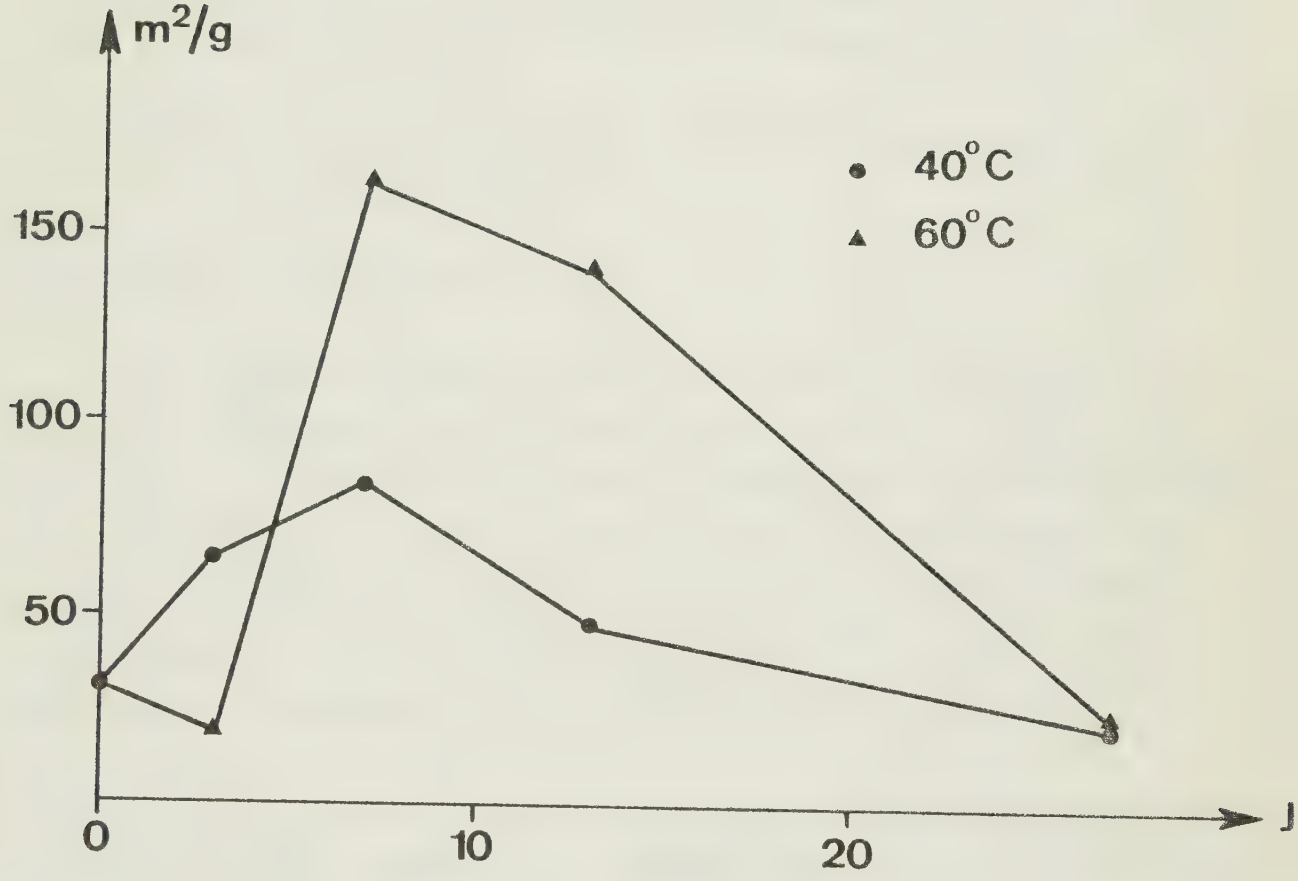


Figure (IV.25)

Nous voyons que les grandeurs des surfaces spécifiques sont très dispersées, puisqu'elles varient de 0,8 à 165 m^2/g.

Au cours de la dialyse, la surface passe par un maximum qui se situe entre le 7ème et le 13ème jours puis décroît ensuite.

Au 7ème jour de dialyse, la dépolymérisation du gel est plus importante à 60 °C ($165m_2/g$) qu'à 40 °C ($84m^2/g$). En fin de dialyse, les surfaces spécifiques des gels traités à 40° et 60° sont très voisines (22 et 23 m^2/g).

La surface des gels tend à diminuer (sauf pour l'échantillon 1M à 60°C - tableau (IV.8)) au cours du mûrissement.

b.5) Examens microscopiques des gels

Le gel, amorphe aux rayons X,présente au microscope électronique une morphologie membraneuse. Dans les parties les plus fines de la préparation, les membranes se terminent par des zones fibreuses. Les plus faibles dimensions des fibres observées sont comprises entre 10 et 30 Å. Ce n'est qu'au 7ème jour de dialyse qu'on voit apparaître de très petits cristaux, en forme de plaquettes hexagonales, pratiquement transparentes sous le faisceau électronique. Ensuite, les monocristaux hexagonaux deviennent plus nombreux, tandis que les zones membraneuses disparaissent progressivement.

Au bout de 27 jours de dialyse, le gel est constitué principalement de monocristaux de forme hexagonale. Les dimensions des cristaux d'hydrargillite observés sont comprises entre 500 et 5000 Å dans le plan (001).

Les gels mûris présentent aussi cet aspect membraneux, et l'on n'observe pas de monocristaux dans les gels 0M mûris à 40 et 60°C pendant 27 jours (tableau IV.8). A partir de 3 jours de dialyse, suivis de 24 jours de mûrissement on voit apparaitre des plaquettes pseudohexagonales bien que le gel ne présente pas de raies de diffraction aux rayons X.

L'aspect microscopique du gel, aussi bien lorsqu'il se présente sous forme membraneuse que sous forme de plaquettes pseudohexagonales, permet de penser que l'épaisseur du produit observé, perpendiculairement au plan d'ob-

Références des prélèvements de gel	Traitement du gel	Surface spécifique $m^2 g^{-1}$	Epaisseur (e) des membranes ou lamelles	Diamètre (Ø) des fibrilles	Aspect microscopique du gel d'alumine
0		31,5	254 Å	508 Å	Gel membraneux
1	3j.DY.40°C	65,0	123 Å	246 Å	Gel membraneux
	" " 60°C	19,0	420 Å	840 Å	
2	7j.DY.40°C	84,0	95 Å	190 Å	Gel membraneux
	" " 60°C	165,0	48 Å	96 Å	+ Monocristaux pseudohexagonaux
3	13j.DY.40°C	48,0	167 Å	334 Å	"
	" " 60°C	143,0	56 Å	112 Å	
4	27j.DY.40°C	22,0	360 Å	0,070 µ	Principalement des plaquettes
	" " 60°C	23,0	350 Å		pseudohexagonales
0M	27j.MΩ.40°C	12,0	620 Å	0,124 µ	Gel membraneux
	" " 60°C	6,8	0,118µ	0,236 µ	
1M	3j.DY+24j.Mu.40°C	0,8	1,0 µ	2,0 µ	Gel membraneux + quelques
	" " " " 60°C	147,0	54 Å	108 Å	cristaux pseudohexagonaux
2M	7j.DY+20j.Mu.40°C	-	-	-	"
	" " " " 60°C	-			

Tableau (IV.8) - Evolution de la texture des gels d'alumine précipités à pH 5,5

servation, est faible devant les dimensions apparentes dans le plan d'observation. On peut calculer, à partir des résultats des mesures de surfaces spécifiques des gels, la 3ème dimension des particules observées au microscope électronique, en représentant celles-ci par 2 figures géométriques simples.

1) Feuillets parallélépipédiques pour représenter les plaquettes pseudo-hexagonales et les membranes (figure IV.26).

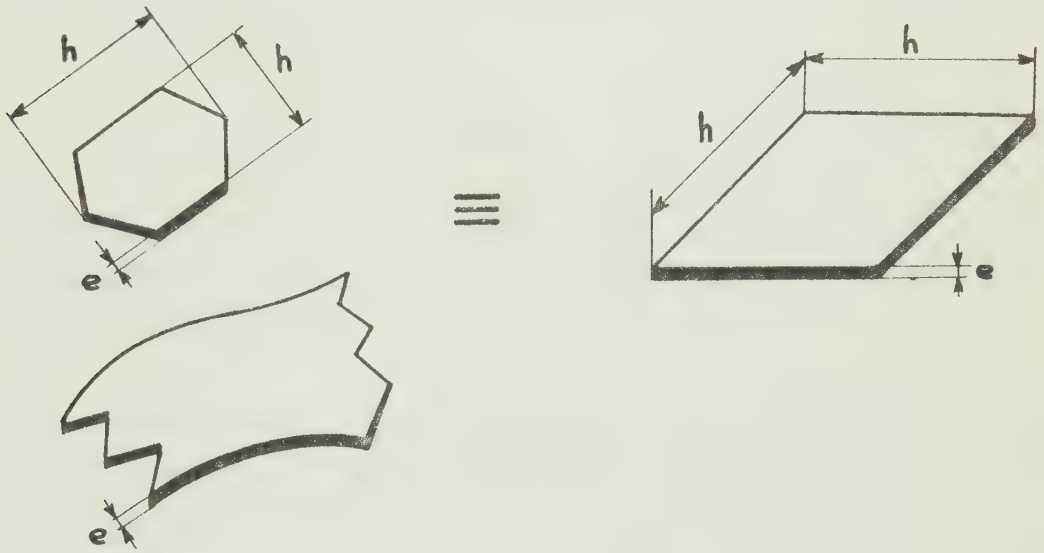


Figure (IV.26)

2) Cylindres de faible section, pour représenter les fibrilles (figure IV.27)

Figure (IV.27)

Les surfaces spécifiques obtenues pour des particules ayant les formes géométriques 1) et 2) sont :

1) $$S = \frac{2}{e\,d} + \frac{4}{h\,d} \qquad \text{Eq. (4.6)}$$

2) $$S = \frac{4}{\emptyset\,d} \qquad \text{Eq. (4.7)}$$

où d est la densité de l'hydroxyde.

Lorsque e est petit devant h (modèle 1), ce que nous supposons, l'équation (4.6) se simplifie et l'on a :

1) $$S = \frac{2}{e.d} \qquad \text{Eq. (4.8)}$$

Les équations (4.7) et (4.8) nous permettent de calculer la plus petite dimension des particules observées, à partir des mesures de surface. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau (IV.8).

L'ordre de grandeur de l'épaisseur des particules pour les échantillons 2 et 3, qui est compris entre 50 et 200 Å, paraît raisonnable. Pour les autres produits, l'épaisseur des plaquettes ou le diamètre des fibrilles ne rend pas compte des observations microscopiques, les valeurs obtenues sont trop élevées. Nous pensons que ce résultat est dû à l'agglomération au moment du séchage de particules très fines (10 à 30 Å) dont une partie de la surface apparente au microscope est masquée, après séchage, à l'adsorption d'azote.

c) Désionisation avec évolution naturelle du pH (essais D3 et D4)

Les essais ont été effectués dans le but de comparer l'allure des cinétiques de désionisation par dialyse de suspensions, lorsque le pH évolue naturellement, aux courbes cinétiques des essais D1 et D2 où le pH est contrôlé. Deux volumes égaux des suspensions D3 et D4 sont dialysés aux températures de 40° et 60°C.

On retrouve ici, comme en électrodialyse, un palier de désionisation (figure IV.21) pour l'essai D3 à 40°C. L'essai D4 à 60°C n'a pas encore atteint le palier de désionisation lorsqu'on a dû l'arrêter.

La figure (IV.22) qui montre l'évolution du pH des suspensions fait apparaitre deux faits déjà observés :

a) l'abaissement du pH (de la dialyse à 40°C), qui se stabilise à la valeur 4 après 8 jours de traitement, bloque l'élimination du chlore.

b) l'augmentation de la température de dialyse accélère le départ des protons H^+ adsorbés sur le gel, ce qui se traduit en début de désionisation par un abaissement plus important du pH à 60° qu'à 40°C et une élimination plus lente du chlore. Le gel dialysé à 40°C est amorphe aux rayons X après 25 jours de traitement.

IV.2.3 - Gels précipités à pH 8,5

Nous présenterons dans cette partie une série de quatre essais désignés par D5, D6, D7, D8.

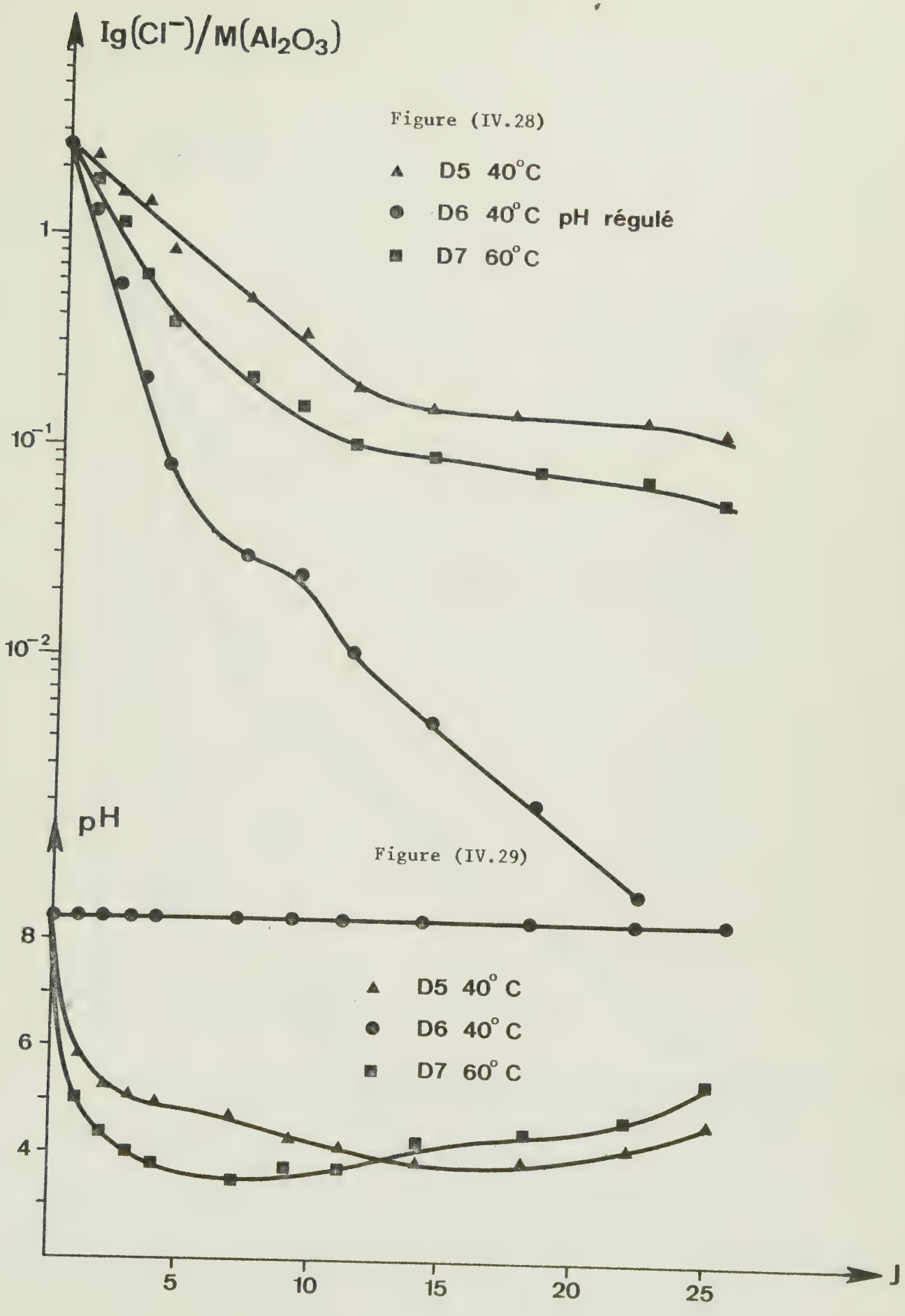
Ces essais se différencient par la température du milieu d'évolution (soit 40°C pour D5, D6 - 60°C pour D7 - 20°C pour D8) et par le régime du pH de la suspension lors de la dialyse.

Le pH des suspensions D6, D7, D8 évolue naturellement ; il est mesuré à intervalles réguliers. Le pH de la suspension D5, régulé grâce à un dispositif simple (chapitre II), est maintenu à la valeur de consigne 8,5 tout au long de la désionisation. Au cours de la dialyse, quelques prélèvements des suspensions D5, D6, D7 sont mis à mûrir (chapitre II) jusqu'à la fin des expériences de désionisation. La température de dialyse où la suspension a été prélevée.

a) Précipitation et traitement des suspensions

Le mode opératoire est décrit au chapitre (II). Les conditions particulières pour ces essais sont :

- pH = 8,5
- teneur des suspensions en Al_2O_3 = 50 gr/l.
- température = 30 °C.
- réactifs utilisés = solution de chlorure d'aluminium et d'aluminate de sodium.


Ig(Cl⁻)/M(Al2O3)
Figure (IV.28)
D5 40°C
D6 40°C pH régulé
D7 60°C
1
10⁻¹
10⁻²
pH
Figure (IV.29)
8
6
4
D5 40° C
D6 40° C
D7 60° C
5
10
15
20
25
J

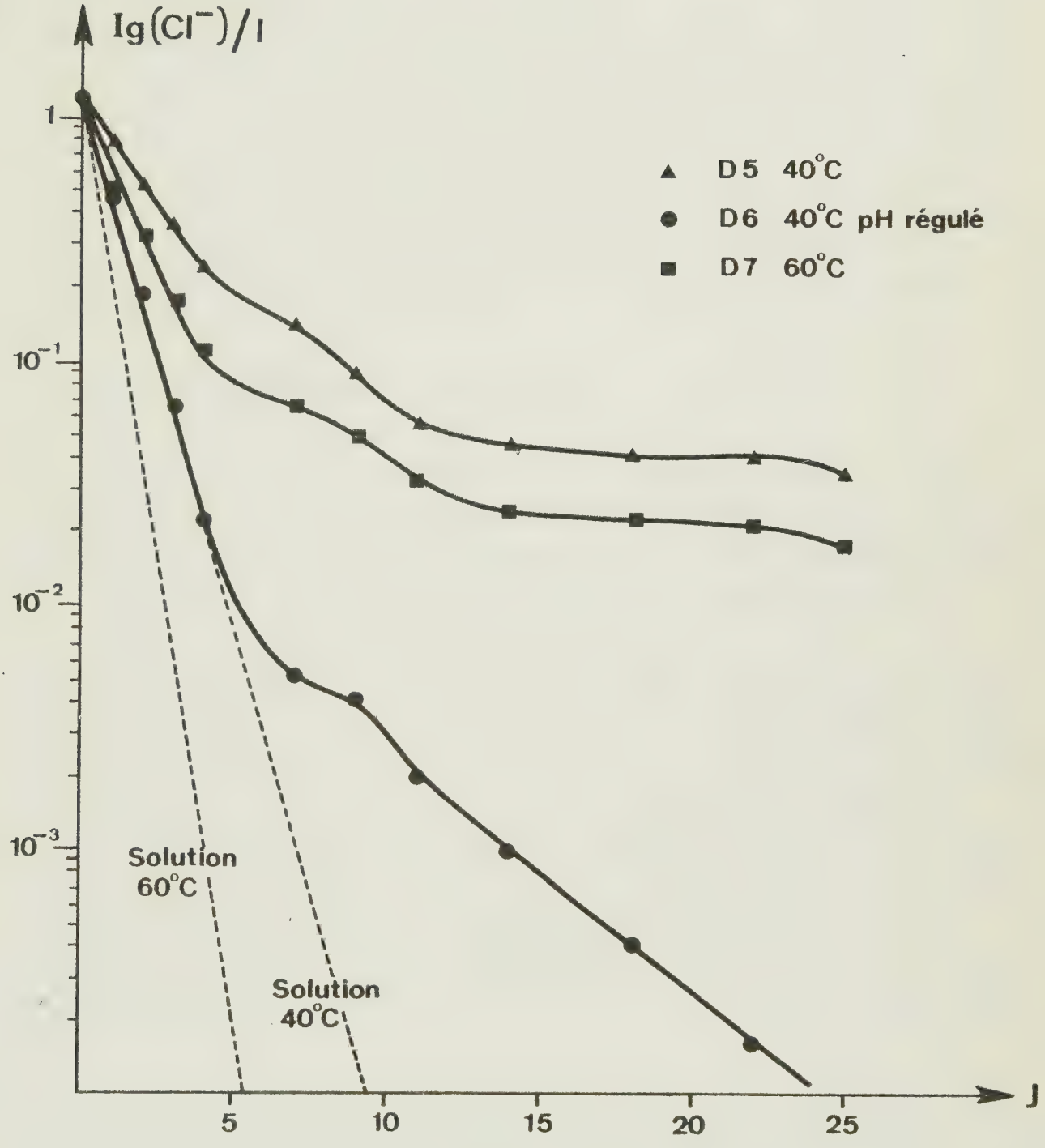

Ig(Cl⁻)/l
1
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
D5 40°C
D6 40°C pH régulé
D7 60°C
Solution 60°C
Solution 40°C
5
10
15
20
25
J

Figure (IV.30)

Les essais D5, D6, D7 ont été effectués simultanément dans trois dialyseurs distincts. Trois volumes égaux des suspensions D5, D6, D7 sont dialysés aux températures respectives de 40°C pour D5 et D6, de 60°C pour D7. Le pH des suspensions D6 et D7 évolue naturellement, le pH de la suspension D5 est régulé automatiquement à la valeur 8,5 par addition de soude 1N ou 0,1N. On effectue périodiquement des prélèvements dont une fraction est analysée et observée aux rayons X et au microscope électronique. L'autre fraction est mise à mûrir. La durée de l'expérience est de 28 jours. Les suspensions mûries ont été prélevées après 3 jours, et 9 jours de dialyse. A la fin de l'expérience, les prélèvements mûris sont examinés. Les examens sur les produits dialysés et mûris sont complétés par la mesure de leur surface spécifique.

b) Allure des cinétiques de désionisation

Le premier point à souligner est l'allure particulière de la cinétique d'élimination de Cl^- pour l'essai D6 à pH régulé (figure IV.28). La courbe D6 est formée de deux branches rectilignes, lorsqu'on trace le logarithme de la concentration en ion Cl^- dans le gel en fonction du temps de dialyse.

On obtient exactement la même forme de courbe (figure IV.30) lorsqu'on trace le logarithme de la concentration en ion Cl^- dans la suspension (exprimée en $Ig(Cl^-)/l$) en fonction du temps. Nous avons tracé sur la (figure IV.30) les cinétiques de désionisation de solution pures de NaCl (chapitre II) à 40°C et 60°C. La première branche de la courbe D5 se confond avec l'isotherme 40°C de désionisation d'une solution. Les 2 courbes se séparent à la valeur 10^{-2}Ig/l. Dans cette première partie, le gel n'a aucune influence sur la cinétique de désionisation de la suspension, ce résultat est une conséquence directe de la régulation du pH, c'est-à-dire de la neutralisation continue des ions H^+ libérés par le gel.

La 2ème branche de la courbe D6 (figure IV.30) montre encore une élimination à allure exponentielle du chlore mais avec une cinétique plus lente que pour une solution sans gel. Entre 10^{-2} et 10^{-4}Ig/l, la présence du gel modifie la cinétique de désionisation de la suspension. A la soudure des deux branches rectilignes, une bosse de la courbe D6 permet de penser qu'on se trouve à ce moment-là, en présence de l'amorce d'un palier de désionisation qui ne se prolonge pas.

Les deux essais D5 et D7 (figure IV.28) à pH non contrôlé présentent l'aspect désormais classique des cinétiques avec palier de désionisation. On ne constate pas ici d'inversion de l'effet de la température sur les cinétiques en début de désionisation, cela est à rapprocher du fait que l'écart relatif est plus faible dans les dérivés de pH (figure IV.29) pour une précipitation à pH 8,5 qu'à pH 5,5 (figure IV.22).

La texture initiale du gel conditionné par le pH de précipitation peut également intervenir dans l'explication de ce fait.

Pour l'isotherme 40°C, la concentration résiduaire en ions Cl^- au niveau du palier est plus importante à pH 5,5 (0,40 Ig/M(Al_2O_3)) qu'à pH 8,5 (0,15 Ig/M(Al_2O_3)).

c) Evolution du pH des suspensions

La quantité de soude normale nécessaire à la régulation du pH, ajoutée dans l'essai D6 est de 290 cm^3. Il est remarquable que cette quantité de soude 1N a été introduite pendant les premières heures de la dialyse, ensuite pendant 28 jours le pH est resté particulièrement stable puisque les corrections effectuées pour le maintenir à 8,5 ont été au total de 50 cm^3 de soude 0,1N.

Les courbes de variation du pH pour les essais D5 et D7 (figure IV.29) passent par un minimum.

Les coordonnées de ce minimum pour les essais D3, D4, D5, D7 et D8 portées dans le tableau (IV.9) montre (figures IV.22 et IV.33)
1) le pH minimum ne dépend que de la température de dialyse et pas du pH de précipitation.
2) le temps au bout duquel le minimum est obtenu est une fonction décroissante de la température, et croissante du pH de précipitation.

Dans tous les cas l'élévation de température accélère la désorption des ions H^+ retenus lors de la précipitation.

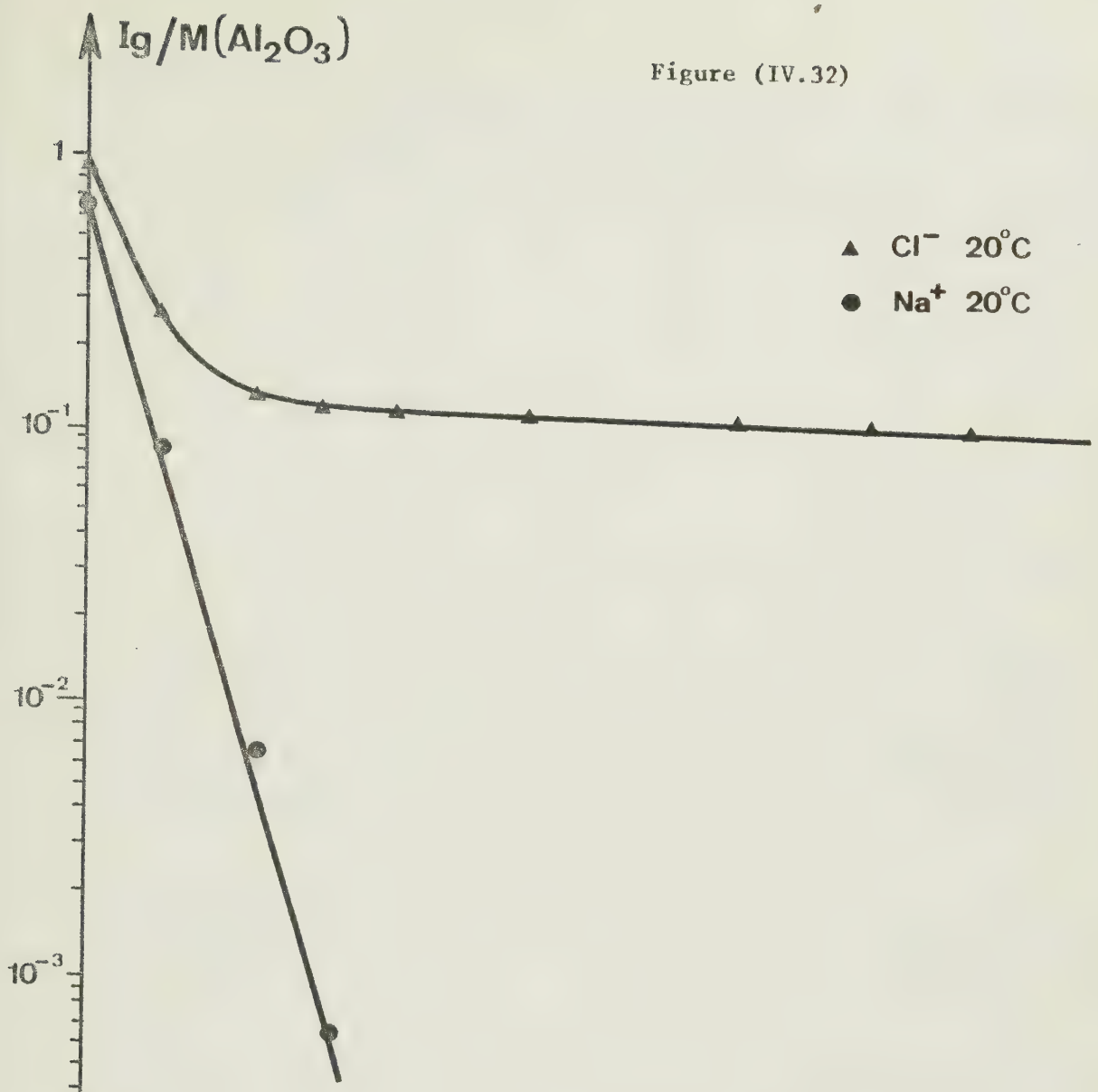


Figure (IV.32)

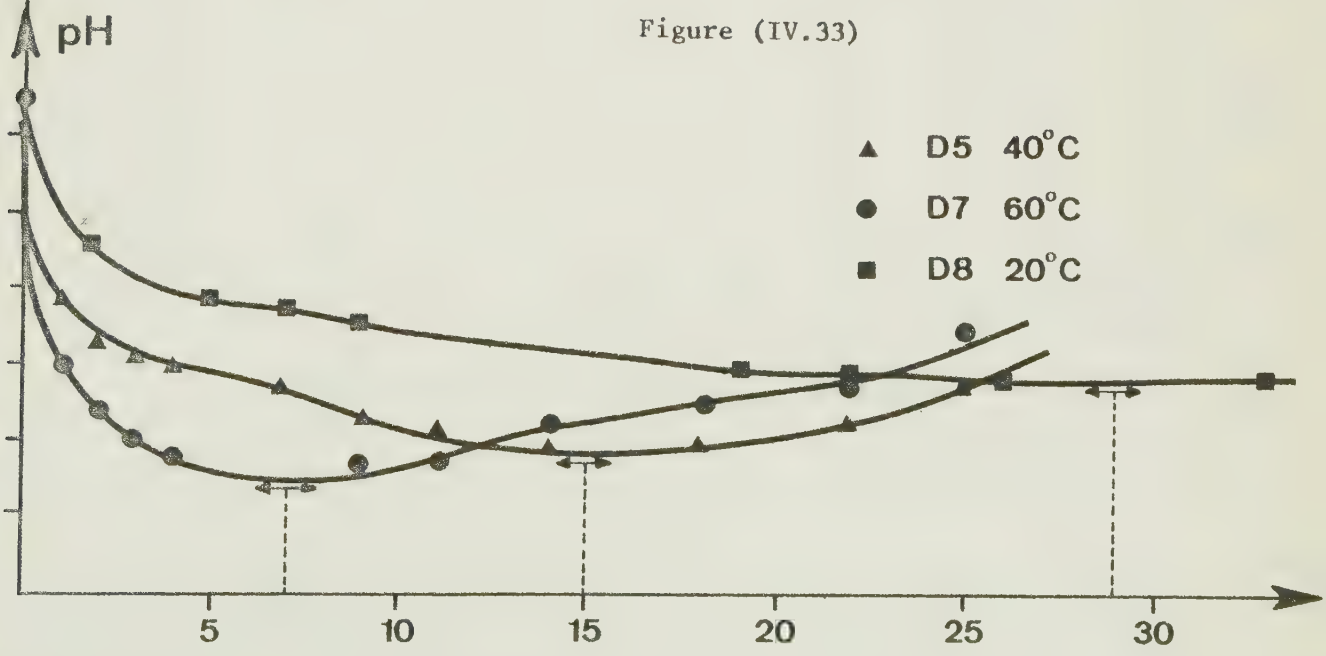


Figure (IV.33)

Essais	Température de dialyse	Durée de dialyse au minimum	pH minimum	pH initial
D3	40 °C	8	4,0	5,5
D4	60 °C	4	3,5	5,5
D5	40 °C	15	3,95	8,5
D7	60 °C	7	3,5	8,5
D8	20 °C	28	4,8	8,5

Tableau (IV.9) - Coordonnées du pH minimum des suspensions

On constate sur l'évolution du pH des gels mûris, les mêmes tendances que pour les précipitations à pH 5,5 (tableau IV.10) : les gels lâchent des protons au cours du mûrissement. On remarquera cependant, que le pH (de la suspension dialysée à pH régulé et repérée dans le tableau (IV.10) par la référence Mr), n'évolue pas au cours du mûrissement.

Référence gel	pH en début de mûrissement.		Durée de dialyse avant mûrissement	Durée de mûrissement	pH final du gel mûri à	pH final du gel mûri à
	40 °C	60 °C	Jours	Jours	40 °C	60 °C
0M	8,5		0	28	5,0	4,3
1M	5,10	4,10	3	25	4,10	3,9
1Mr	8,5	-	3	25	8,4	-
2M	4,3	3,75	9	19	3,9	3,75
2Mr	8,5	-	9	19	8,4	-

Tableau (IV.10) - pH des suspensions mûries

Prélèvement	Essai	Cl^- gel Ig/Ml	Température de traitement	Durée de dialyse	R X	Durée de mûrissement	R X
0	D5,D6,D7,	2,38		0	am	0	am
1	D5	0,191	40 °C		am		am
	D6	1,45	40 °C	3j	am	25 j	am
	D7	0,603	60 °C		am		am
2	D5	0,022	40 °C		am		td bay
	D6	0,350	40 °C	9j	am	19 j	am
	D7	0,166	60 °C		am		am
3	D5	0,002	40 °C		td bay		
	D6	0,141	40 °C	18j	td bay + hy		
	D7	0,075	60 °C		td bay + hy		
4	D5	0,000	40 °C		bay		
	D6	0,117	40 °C	28j	td bay + hy		
	D7	0,044	60 °C		td bay + hy		

am = amorphe ; td bay + hy = tendance bayerite + hydrargillite

Tableau (IV.11) - Analyse RX des gels désionisés et mûris

d) Diffraction RX des gels dialysés et mûris

Le tableau (IV.11), montre que la cristallisation s'oriente vers un mélange hydrargillite bayerite pour les gels désionisés à pH non régulé et bayerite pour les gels désionisés à pH constant égal à 8,5. Les gels mûris restent pratiquement amorphes aux R. X.

e) Evolution de la surface spécifique des gels

La figure (IV.31) montre l'évolution des surfaces spécifiques en fonction de la durée de dialyse. Les résultats des mesures pour les gels dialysés et mûris sont portés dans le tableau (IV.12). Comme dans le cas des gels précipités à pH 5,5, on voit que la surface spécifiques augmente en début de dialyse, pour décroître ensuite. On retrouve aussi que la température a un effet positif sur l'augmentation de la surface spécifique au cours de l'évolution.

Il semble que la régulation du pH à 8,5 pendant la dialyse provoque également une dépolymérisation plus rapide et plus importante des particules d'hydroxyde.

Les surfaces spécifiques des gels évolués, sont dans l'ensemble plus grandes à pH 8,5 qu'à pH 5,5. La surface spécifique maximum obtenue à 60°C est égale à 270 m^2/g pour un gel précipité à pH 8,5 alors qu'on obtient 165 m^2/g à la même température pour une précipitation à pH 5,5. Après un mois de dialyse, les surfaces spécifiques sont groupées entre 160 et 200 m^2/g pour les gels précipités à pH 8,5, alors qu'elles sont comprises entre 20 et 30 m^2/g pour les gels précipités à pH 5,5.

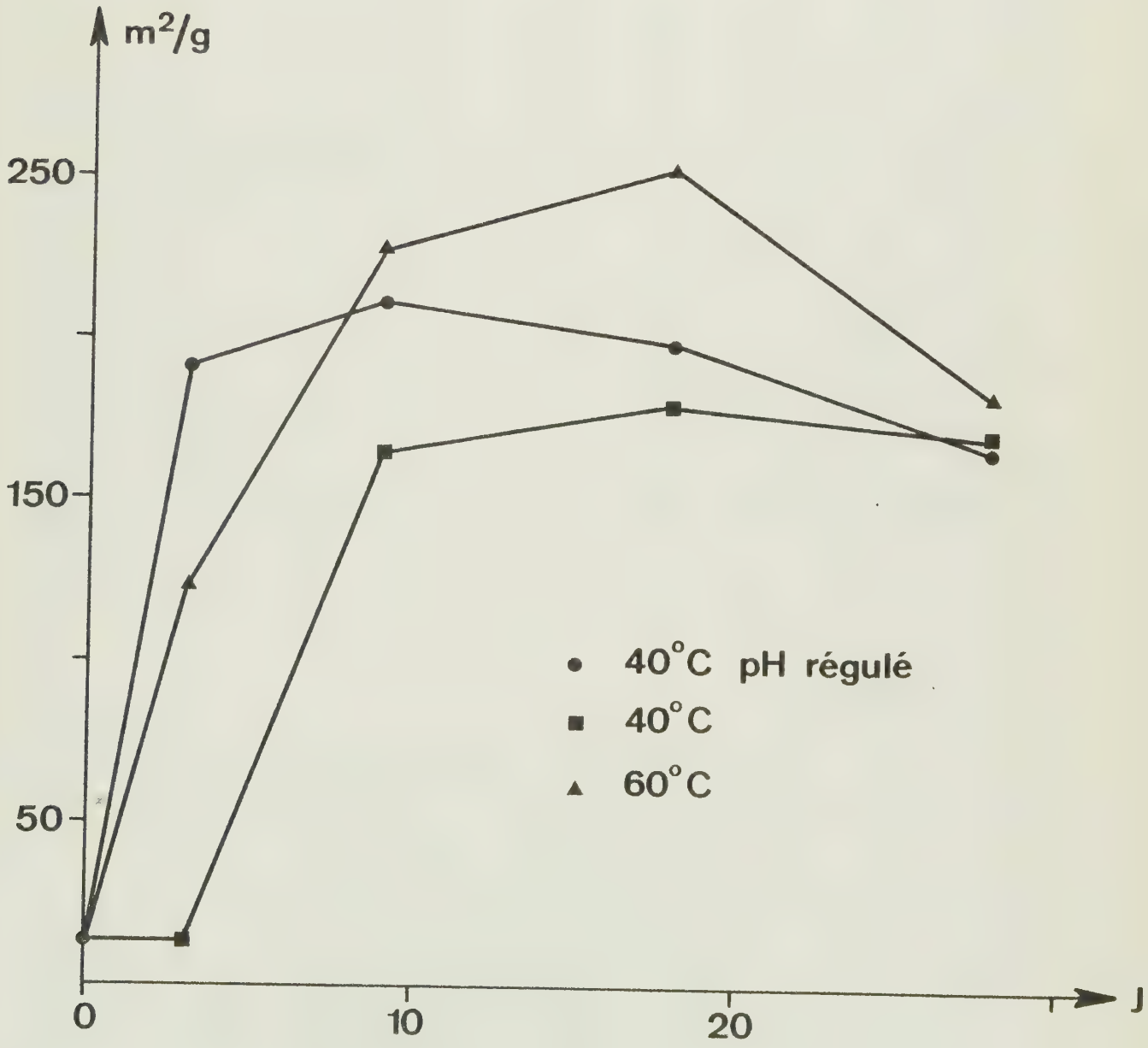


Figure (IV.31)

Prélèvement	Conditions de pH.	Traitement du gel	Surface spécifique m^2 - gl	Epaisseur e membranes ou lamelles Å	Diamètre Ø fibrilles Å	Aspect du gel en microscopie électronique.
0		Précipitation	14	570	1140	Gel membraneux
1	régulé	3j.DY.40°C	192	41,6	83,2	
	naturel	" " 40°C	14	570	1140	Gel membraneux
	"	" " 60°C	124	64,5	128,0	
2	régulé	9j.DY.40°C	212	37,7	75,4	
	naturel	" " 40°C	165	48,5	97,0	Gel mambraneux
	"	" " 60°C	229	35	70	
3	régulé	18j.DY.40°C	200	40	80	Structure fibrillaire,
	naturel	" " 40°C	181	44,1	88,2	on distingue quelques
	"	" " 60°C	254	31,5	62,0	cristaux pseudohexago-
						naux très minces
4	régulé	28j.DY.40°C	168	47,6	92,5	Masse fibrillaire + cr
	naturel	" " 40°C	172	46,5	92,0	istaux hexagonaux -
	"	" " 60°C	184	43,5	86,0	taille 0,2 - 0,6 µ
OM	régulé	28j.MÛ.40°C	50	160	320	
	naturel					Gel membraneux
	"	" " 60°C	85	94	188	
1M	régulé	3j.DY+25j.MÛ.40°C	98	81,5	163,0	" "
	naturel	" " 40°C	103	77,5	154,0	
	"	" " 60°C	194			
2M	régulé	9j.DY+19j.MÛ.40°C	162	41,10	82,2	
	naturel	" " 40°C	175	45,6	91,2	" "
	"	" " 60°C	270	29,6	59,2	

Tableau (IV.12) - Evolution de la texture du gel d'alumine précipité à pH 8,5

Photo (1) x 72.000

gel membraneux

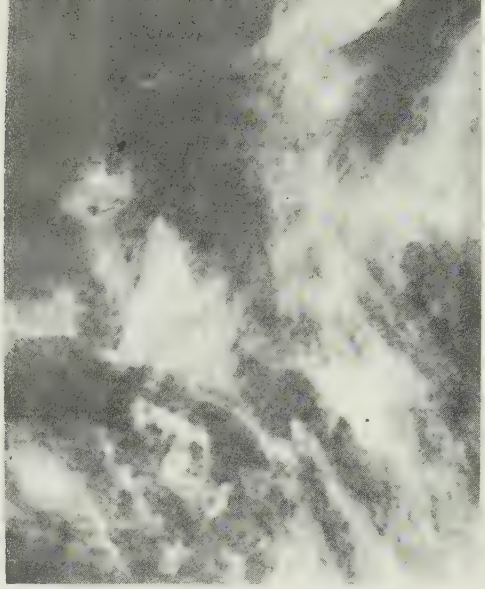


Photo (2) x 140.000

gel fibreux

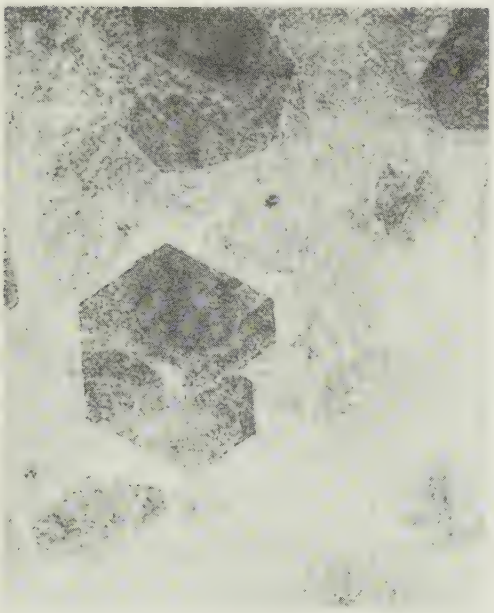


Photo (3) x 46.000

cristaux gel

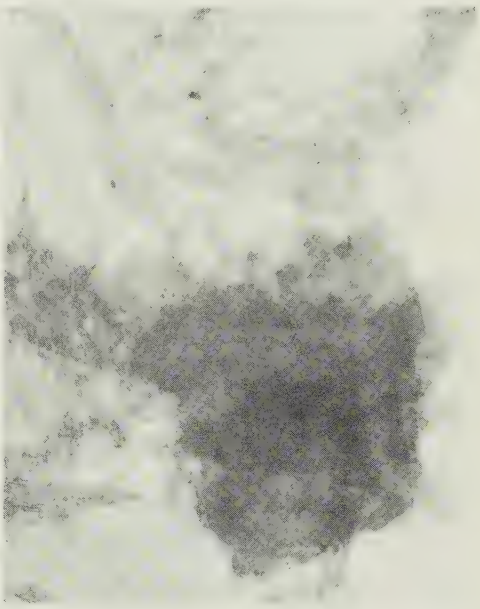
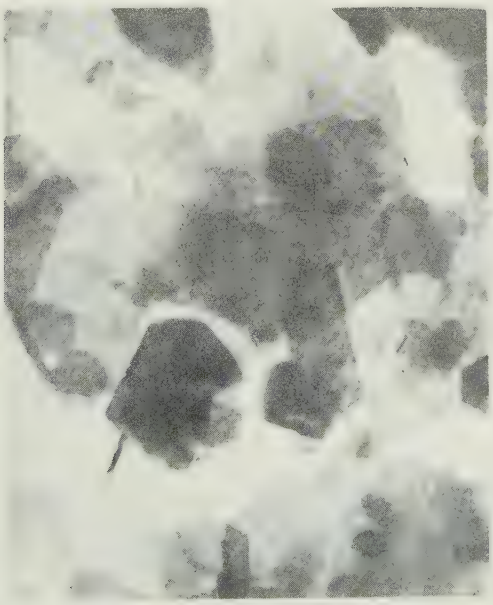


Photo (4) x 120.000

cristaux gel



cristaux hydrargillite

gel précipité à pH 5,5

x 55.000

f) Examen microscopique des gels dialysés et mûris

Les gels non évolués, en début de dialyse présentent un aspect membraneux semblable à celui observé pour les précipitations à pH 5,5 (photo 1).

Au cours de la dialyse, il semble que les particules constituant les membranes de gel se dispersent en toutes petites fibres (photo 2) dont on peut estimer le diamètre à quelques dizaines d'Å. Cette structure fibrillaire se rencontre ensuite en quantité variable dans toutes les préparations.

A partir de 18 jours de dialyse, on voit apparaître des monocristaux en forme de plaquettes pseudohexagonales, pratiquement transparentes. Enfin, après 28 jours de dialyse on retrouve toujours dans les préparations, la phase fibrillaire très dispersée, aussi bien pour le gel dialysé à pH régulé que pour le gel où le pH a évolué naturellement. Mais on trouve aussi en grande quantité des monocristaux dont les dimensions varient entre 0,2 et 0,7 µ (photos 3 et 4).

Les produits mûris présentent une structure membraneuse. Les observations effectuées sur les gels précipités à pH 8,5 sont résumés dans le tableau (IV.12). L'épaisseur e des lamelles ou membranes, calculée comme dans le paragraphe IV.2.2 - b.5, comprise entre 30 et 100 Å (dans la plupart des cas) semble en accord avec les observations microscopiques.

g) Remarque sur l'essai (D8) de désionisation à 20°C avec évolution naturelle du pH.

La suspension D8 est amenée à la teneur de 25 g/l en Al_2O_3, puis dialysée à la température de 20°C. Le pH de la suspension évolue naturellement.

La courbe cinétique d'élimination de l'ion Cl^- du gel, présente un palier de désionisation (figure IV.32). Les analyses R.X effectuées en différents points de ce palier montre que la cristallisation s'effectue lentement, on voit croître progressivement les 2 raies (de diffraction) principales (002 et 110) de l'hydrargillite (figure IV.34).

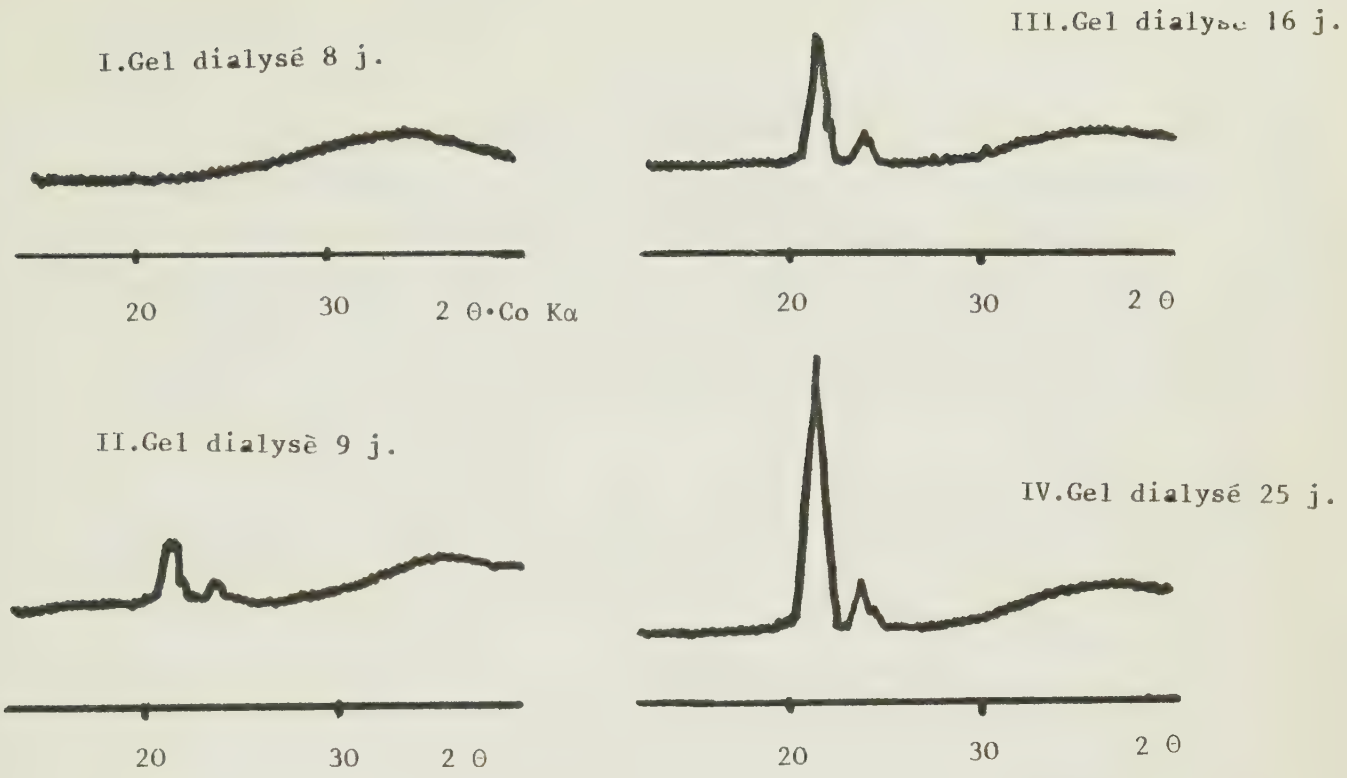


Figure (IV.34)

La cinétique d'élimination du sodium (figure IV.32) est simple ; la dialyse s'effectue comme dans le cas d'une solutionpure (chapitre II). Le gel ne retient pas les ions Na^+, ce qui confirme les résultats obtenus en électrodialyse.

La courbe de variation du pH (figure IV.33) présente un minimum. L'allure de cette courbe est semblable à celle des essais D5 et D6, seules les coordonnées du minimum sont différentes (tableau IV.9). On vérifie ici, l'effet de la température sur l'évolution du pH des suspensions décrit au c) du paragraphe (IV.2.3).

Conclusion :

Le but essentiel du chapitre (IV.2) était d'expliciter les raisons pour lesquelles l'allure des cinétiques de désionisation en ED sont fonction du pH de la suspension. Les résultats des essais présentés au chapitre (IV.2), nous ont montré que les gels d'hydroxyde d'aluminium précipités tant à pH 5,5 qu'à 8,5, lâchent progressivement des protons H^+ au cours de leur évolution, en milieu désionisé ou non. Ce comportement est mis en évidence par l'évolution du pH de la suspension.

L'excès important des protons fixés par le gel lors de la précipitation est fonction du pH de celle-ci, soit :

0,2 Ig H^+ / M Al_2O_3 à pH 8,5

et 0,46 Ig H^+ / M Al_2O_3 à pH 5,5

L'élimination des anions retenus par le gel est directement liée au départ ou à la neutralisation des protons en excès dans celui-ci. On peut parfaitement contrôler la désionisation de l'hydroxyde en contrôlant l'évolution du pH du milieu.

La charge de surface positive des particules d'hydroxyde, soupçonnée en électrodialyse, est dûe à la présence des protons adsorbés.

La cause de la rétention d'anions par les particules de gel est d'origine électrostatique et apparaît comme une conséquence de la charge de surface du gel. Les anions jouent le rôle de contre-ions et viennent peupler la double couche électrochimique à l'interface solide liquide dans la suspension.

Nous avons vu que la présence des impuretés anioniques maintient l'hydroxyde en suspension, dans un état très dispersé qui inhibe l'évolution cristalline du gel. La désionisation favorise la condensation des particules élémentaires d'hydroxyde issues de la précipitation, et ensuite la cristallisation du gel. L'orientation de la cristallisation vers l'une ou l'autre des phases stables (bayerite ou hydrargillite) en suspension, dans les conditions étudiées, est déterminée par la conduite de la désionisation, et en particulier par le régime du pH au cours de celle-ci.

V - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

V - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

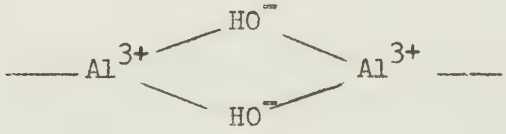
Les résultats énumérés dans la conclusion précédente, montrent le rôle primordial des ions H^+ et OH^- sur le comportement et l'évolution structurale de l'hydroxyde d'aluminium en suspension. Nous voudrions ici (à partir d'un modèle simple du gel d'alumine et des théories sur le potentiel thermodynamique, la charge de surface, la double couche électrochimique à l'interface solide-liquede) discuter et interpréter nos résultats expérimentaux.

V.1 - Modèle du gel d'alumine en suspension

V.1.1 - Structure du gel amorphe

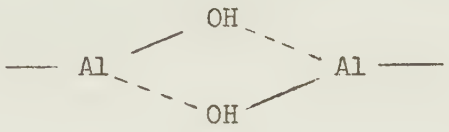
Nous avons déjà cité en introduction, quelques-uns des nombreux travaux consacrés à l'étude des gels d'alumine et de leur évolution. Nous rappellerons ici les idées de Marboe et Bentur et de B.C. Lippens sur la structure amorphe ou pseudo-cristallisée des gels.

Pour Marboe et Bentur, le gel Cα de Willsträtter possède une structure amorphe très lâche qui se caractérise par la présence de ponts hydroxyles du type :

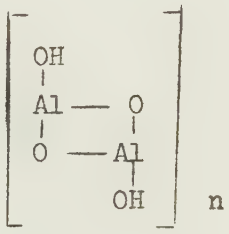


Le précipité de gel est constitué de micelles contenant des anions et des cations qui doivent diffuser à l'extérieur de celles-ci avant que la cristallisation de $Al(OH)_3$ puisse avoir lieu. Chaque micelle vieillit individuellement, et atteint progressivement la composition de l'hydroxyde $Al(OH)_3$. Le cristal obtenu possède des défauts où une molécule H_2O remplace un ion OH^-, cet excès de protons confère au cristal un excès de charges positives.

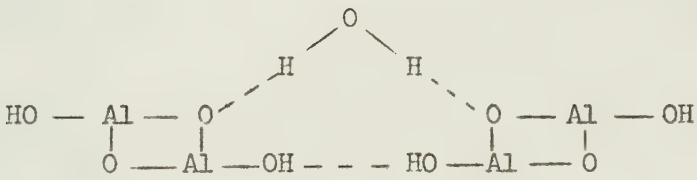
B. C. Lippens admet que par vieillissement de l'hydroxyde amorphe, un certain nombre de paires de groupes OH^- donnent lieu à des liaisons directes Al-O-Al (par suite d'une perte d'eau) qui sont des liaisons plus fortes que les liaisons



existant dans la phase amorphe, par suite à partir de la structure de la boehmite, qu'on peut concevoir comme constituée par des polymères à deux dimensions de molécules doubles,



il propose pour structure de la boehmite gélatineuse (ou pseudoboehmite) le schéma suivant :



constitué d'un arrangement de doubles molécules liées entre elles, renfermant des molécules d'eau liées par des doubles ponts hydrogène. Cet arrangement approcherait celui de la boehmite dans des domaines de 20 et 40 Å.

Nous n'avons jamais décelé aux R. X dans nos préparations de gel non séchées, la présence de pseudo-boehmite. Nous avons toujours observé sur les gels humides, le passage direct de l'hydroxyde amorphe au trihydroxyde $Al(OH)_3$ cristallisé.

Nous prendrons donc comme schéma de la structure du gel amorphe l'image suivante : le gel serait constitué de petits domaines parfaitement cristal-

lisés, dont les dimensions seraient de l'ordre de 10 à 20 Å, possédant la structure du feuillet élémentaire qui constitue les différentes modifications de trihydroxydes (pages 9 et 10). (Ces feuillets sont constitués par une double couche d'ions OH^-, formant un empilement presque compact et renfermant des cations Al^{3+} dans des sites octaédriques). Les figures (V.1) et (V.2) donnent une image de ces cristallites.

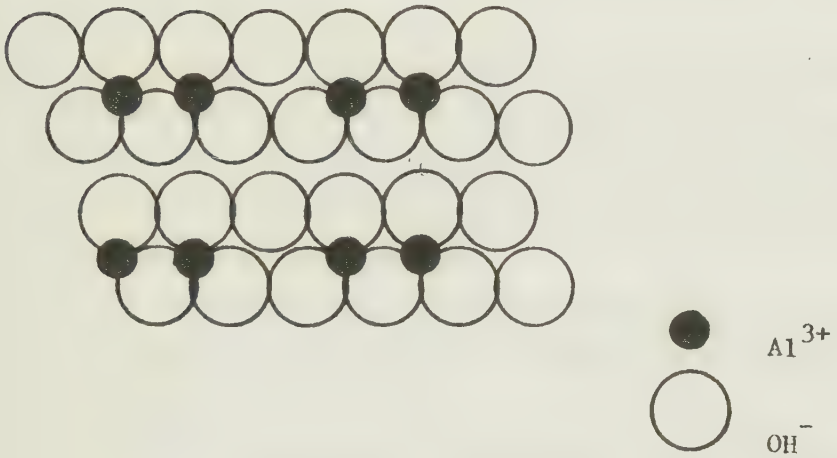


Figure 5V.1) : cristallite prébayeritique - plan (010)

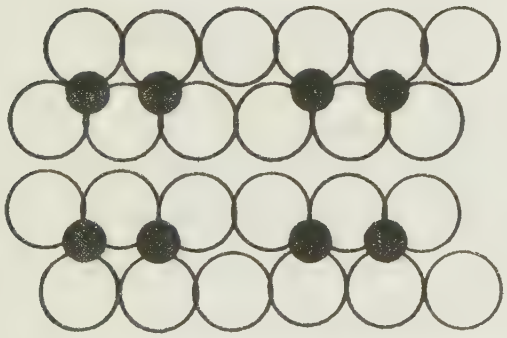


Figure (V.2) - Cristallite préhydrargillitique - plan (010)

(V.1) dans le cas d'un arrangement type bayerite, (V.2) pour un arrangement type hydrargillite.

V.1.2 - Origine de la charge de surface de l'hydroxyde en suspension

La charge de surface des particules solides en suspension a des origines différentes ; on peut classer celles-ci en deux groupes :

1) charge spécifique : celle-ci résulte de l'inclusion dans le réseau, d'ions étrangers ou de défauts cristallins et de l'adsorption spécifique de certains ions.

2) charge de l'électrode réversible, qui résulte du potentiel d'interface solide-liquide, lui-même fixé par l'activité des ions qui déterminent le potentiel dans la phase liquide, c'est-à-dire des ions en équilibre avec les ions de même type qui constituent le réseau de l'électrode solide.

Pour les oxydes et hydroxydes en phase aqueuse, les ions qui déterminent le potentiel sont généralement les ions H^+ et OH^- dont l'activité, mesurée par le pH, module la dissociation acide ou basique des surfaces hydratées.

G. A. Parks, en faisant le point des connaissances actuelles sur la chimie de surface des oxydes et hydroxydes en suspension aqueuse, donne deux mécanismes du développement de la charge de surface :
1 - hydratation de la surface puis dissociation des hydroxydes suivant les conditions de pH.
2 - formation de complexyes hydratés de l'oxyde dans la solution puis dissociation et adsorption de ceux-ci sur le solide.

V.1.3 - Structure de la double couche ionique

a) Modèle de Stern

Il nous a paru souhaitable de rappeller en appendice, la théorie cinétique de la double couche électrochimique (les théories de Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern). On pourra s'y référer pour la démonstration des formules utilisées dans la discussion.

Nous adopterons le modèle proposé par Stern, qui est le plus élaboré puisque il tient compte à la fois, de la réalité qu'est la couche ionique diffuse autour des particules chargées en suspension (mise en évidence par les phénomènes électrocinétiques) et des mesures expérimentales de capacité de double couche ainsi que de l'affinité des ions de la solution pour la surface, qui sont favorables à la théorie d'un plan d'adsorption de Helmholtz.

La figure (V.3) représente la structure de la double couche selon Stern.

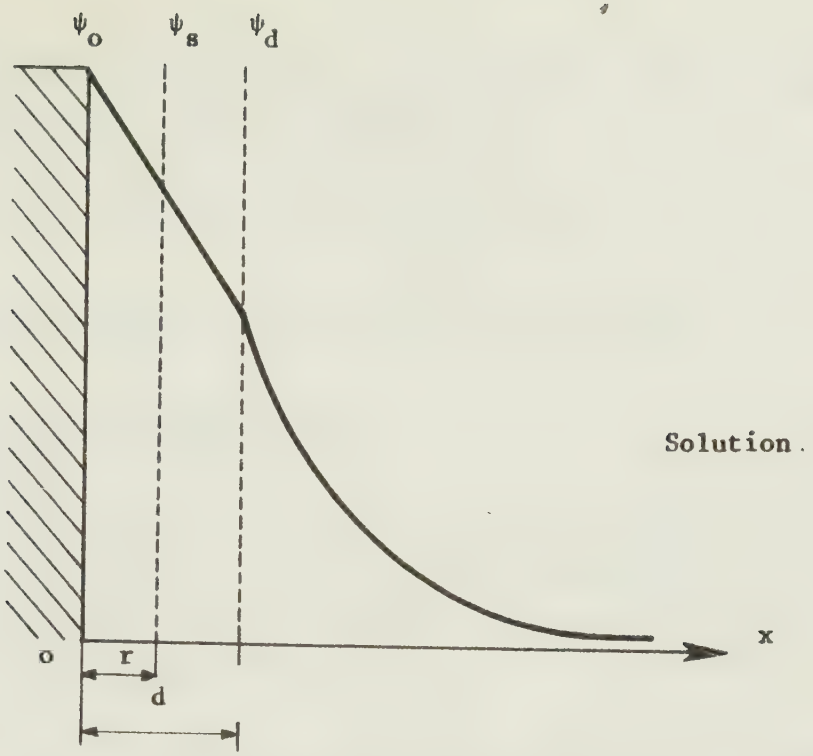


Schéma de la double couche selon Stern

Figure (V.3) - Double couche de Stern

Le plan de potentiel Ψ_s, plan de Stern ou plan intérieur de Helmholtz, est le lieu des ions adsorbés sur l'interface et désolvatés de rayon r. Le plan du potentiel Ψ_d, plan extérieur de Helmholtz, est le lieu des ions solvatés (au contact de la surface) de rayon d, c'est le plan interne de la couche diffuse.

On peut appliquer, à cette représentation les formules suivantes :

$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d \qquad \text{Eq. (5.1)}$$

$$\sigma_o = \frac{\varepsilon}{4\pi r} (\psi_0 - \psi_S) \qquad \text{Eq. (5.2)}$$

Avec :

σ_o = charge de surface du solide

σ_s = " du plan ψ_s

σ_d = " du plan ψ_d

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\varepsilon\, kt}{2\,\pi} \Sigma\, n_{io} \left[\exp\left(-z_i e\, \psi_d / kt\right) - 1\right]} \qquad \text{Eq. (5.3)}$$

que l'on peut simplifier dans le cas d'un électrolyte de valence +z-z et pour les valeurs de $\psi_d < 0{,}03$ v, en écrivant :

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\varepsilon}{2\pi kt} n_o}\, ze\psi_d \qquad \text{Eq. (5.4)}$$

où n_o est la concentration de l'électrolyte considéré.

b) Structure de la double couche

A partir du modèle de Stern et de l'image (figures V.1 et V.2) des particules d'hydroxyde d'alumine en suspension que nous avons proposé précédemment, nous pouvons formuler un modèle pour la structure de la double couche à l'interface des particules de gel.

Nous avons vu que les ions H^+ sont à l'origine de la charge de surface, que les ions NO_3^- et Cl^- jouent le rôle de contre-ions dans la double couche ; la structure de celle-ci est représentée par la figure (V.4).

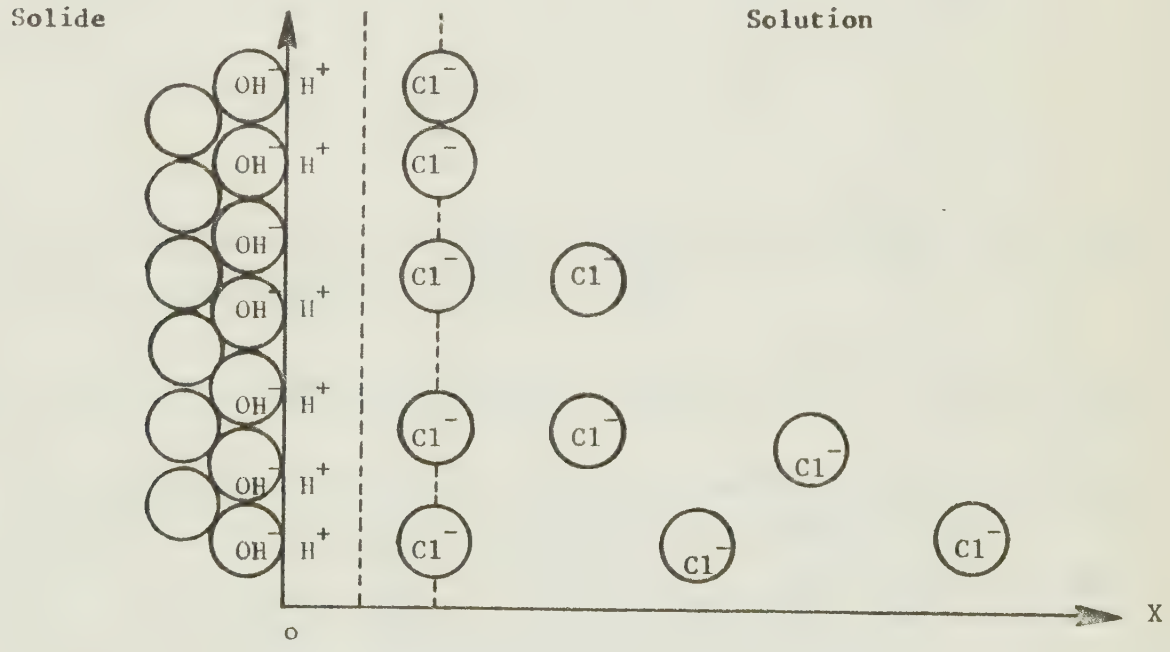
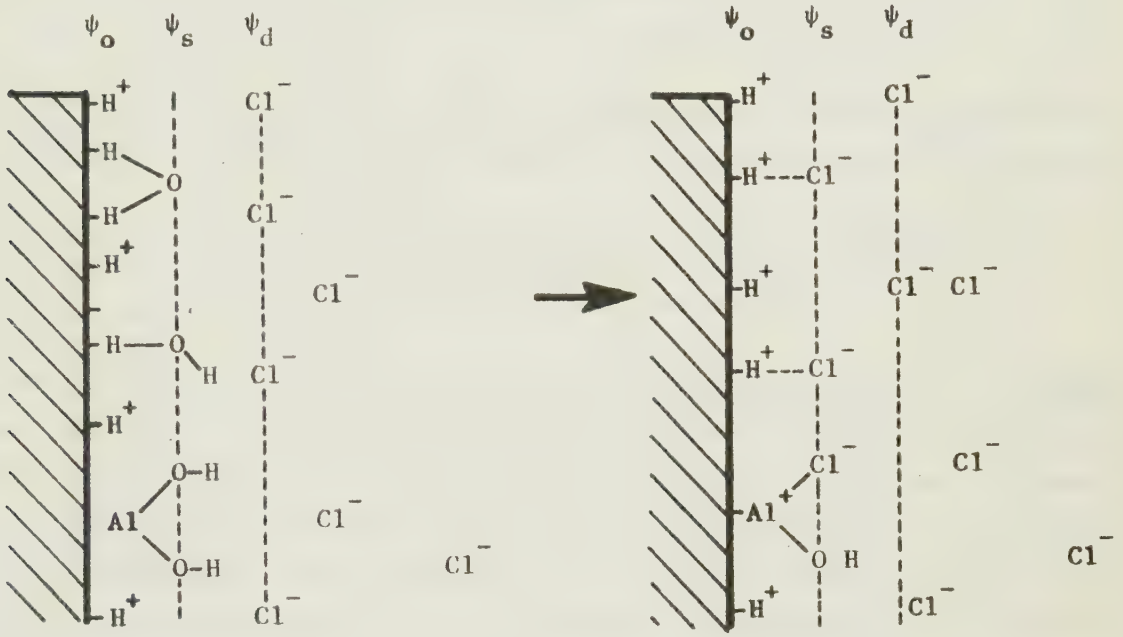


Figure V.4 - Structure de la double couche

La figure (V.4) montre qu'il n'y a pas d'anions adsorbés dans le plan de Stern, ce qui n'est pas la seule possibilité. En effet, on peut admettre que des molécules d'eau s'adsorbent sur le plan de Stern, ainsi que des ions complexes du type $Al(OH)^{2-}$, $Al(OH)_2^-$.

Ces molécules ou ions adsorbés peuvent, en libérant des oxydriles OH^-, laisser apparaître des charges positives sur la surface. On peut concevoir que des contre-ions, comme Cl^- ou NO_3^-, prennent dans le plan de Stern, la place des ions OH^-, figure (V.5).



Figure(V.5) - Peuplement du Plan de Stern

Remarque : dans le cas des gels d'alumine un tel échange pourrait se produire au moment même de la précipitation.

V.2 - P.C.N. de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Potentiel d'interface ψ_o.

La précipitation d'hydroxyde d'aluminium amorphe à partir de solution d'aluminate de sodium (formulée par Lanaspèze et Eyraud) s'écrit :

$$Al(OH)_4^- + H^+ \rightleftharpoons \underline{H\ Al(OH)_4} \equiv \underline{H_2O,\ Al(OH)_3} \quad (1)$$

(les corps soulignés sont solides).

La charge de surface du solide précipité est fonction du pH du milieu. On appelle Point de Charge Nulle de l'hydroxyde en suspension (Noté P.C.N),

le pH du milieu pour lequel la charge superficielle est égale à zéro.

Si le pH est inférieur au P.C.N., la réaction (1) est déplacée et les particules se chargent positivement selon la réaction (2).

$$PH < PCN \qquad \underline{Al(OH)_3} + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} \underline{Al(OH)_2H_2O^+} + OH^- \quad (2)$$

Si le pH est supérieur au P.C.N., le phénomène inverse se produit. Une charge négative se développe à la surface des particules selon la réaction (3)

$$PH > PCN \qquad \underline{Al(OH)_3} + H_2O \xrightleftharpoons{OH^-} \underline{Al(OH)OH^-} + H^+ \quad (3)$$

Les valeurs trouvées dans la littérature pour le P.C.N. de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, ainsi que les méthodes utilisées pour le mesurer sont résumées dans le tableau (V.1) suivant. Nous voyons que, suivant les auteurs, le P.C.N. de $Al(OH)_3$ varie entre 7 et 9,4. Yopps et Fuerstenau, par trois méthodes indépendantes, déterminent le P.C.N de α Al_2O_3 égal ` 9,1. Le P.C.N de Al OOH est aussi voisin de 9. De l'ensemble des données de la littérature, on peut penser que le P.C.N de $Al(OH)_3$ est très voisin de 9.

Matériaux	P C N	Méthode expériment[1]	Auteurs
$Al(OH)_3$ artificiel amorphe	9,4	Electrophorèse	Fricke et Keefer
$Al(OH)_3$ artificiel forme γ	9,2	"	" " "
$Al(OH)_3$ artificiel forme β	7,7	Minimum de solubilité	" " Leonhardt Goyer, Thompson et Zapicek
$Al(OH)_3$ artificiel	6,6 - 7,3	Electrocinétique	Tewari et Ghosh

Tableau (V.1) - P.C.N de $Al(OH)_3$

Le potentiel thermodynamique ψ_o de l'interface cristal-solution d'une particule solide en phase aqueuse (lorsque le potentiel de la solution à

l'infini est égal à 0) a pour expression la formule (5.5) - (la démonstration est donnée en appendice).

$$\psi_o = \frac{kt}{z_i e} \left[\overline{\text{Log} \ \frac{C_i}{C_{io}} + \text{Log} \ \frac{\gamma_i}{\gamma_{io}}} \right] \qquad \text{Eq. (5.5)}$$

où C_i et γ_i sont les concentrations et coefficients d'activité des ions qui déterminent le potentiel. A force ionique constante, la relation (5.5) s'écrit

$$\psi_o = \frac{kT}{z_i e} \ \text{Log} \ \frac{C_i}{C_{io}} \qquad \text{Eq. (5.6)}$$

Le potentiel thermodynamique ψ_o est fonction de l'activité dans la solution des ions qui déterminent le potentiel, lorsque ces ions sont H^+ et OH^-. On écrira :

$$\psi_o = 2{,}3 \ \frac{kT}{z_i e} \ (PCN-PH) \qquad \text{Eq. (5.7)}$$

avec P.C.N. = $-\log H^+_o$ = pH pour lequel la charge de surface est égale à 0.

V.3 - Notion de surface activée du gel amorphe

En fin de précipitation, il n'y a pas d'équilibre entre les concentrations des différentes espèces ioniques dans le gel et la solution, puisque le pH de la suspension diminue spontanément dans tous nos essais (en milieu dialysé ou non) et que d'autre part à pH constant le gel se désionise.

Il y a donc, au début de l'évolution, une réorganisation structurale des particules élémentaires issues de la précipitation, qui se traduit par la libération d'ions (H^+, Cl^- ou NO_3^-) adsorbés primitivement.

Nous dirons qu'au moment de la précipitation, la surface de l'hydroxyde d'aluminium qui se développe est activée et possède une grande affinité vis-à-vis des électrolytes qui s'y adsorbent. Ensuite, au cours du vieillissement, il y a évolution vers un état de plus faible énergie, réorganisation de la surface et libération d'une partie des ions adsorbés. La surface désactivée est intégrée au réseau du solide et ne participe plus à l'équilibre d'adsorption. La surface activée pourrait être constituée, par exemple par des sites

de défauts du réseau où une molécule d'eau remplace un ion OH^- et se stabilise par libération d'un proton.

Les déterminations microcalorimétriques de Calvet, Boivinet, Thibon et Maillard montrent que la dissolution du gel amorphe dans la soude est exothermique : soit + 1300 calories/mole^{-1} à 35°C, tandis que la dissolution de $Al(OH)_3$ cristallisé est endothermique soit - 5600 calories/moles^{-1} à 35°C. Ces considérations thermodynamiques sont en accord avec l'idée d'un état activé du gel amorphe.

On pourra représenter schématiquement la désactivation initiale de la surface par la relation suivante :

$$\underline{Al^{*}(OH)_3}, HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- + \underline{Al(OH)_3} \quad (4)$$

(* site activé)

V.4 - Interprétation des résultats expérimentaux

L'effet décisif du pH du milieu sur la désionisation des suspensions de gel, aussi bien en dialyse qu'en électrodialyse, montre que ce sont les ions H^+ et OH^- qui déterminent le potentiel des particules solides en suspension. Les anions Cl^- ou NO_3^- sont retenus dans la double couche électrochimique, et sont libérés aussitôt que disparaît la charge de surface.

Dans les relations (5.2) et (5.3) de la théorie de Stern, nous ne connaissons pas les valeurs de ψ_s et ψ_d. On ne peut donc pas utiliser directement ces formules théoriques pour interpréter nos résultats expérimentaux. Par contre, il est commode de prendre les deux modèles extrêmes, plus simples, de Helmholtz et Gouy Chapman (voir appendice) pour les comparer aux valeurs expériemntales, car ils font intervenir dans leur formulation des grandeurs plus accessibles.

De cette façon, on pourra voir dans le modèle de Stern, si l'une des parties qui constitue la double couche (plan de Helmholtz ou couche diffuse) a un rôle prépondérant.

1) Charge du plan de Helmholtz :

$$\sigma_o = \frac{\varepsilon}{4\pi d}\,\psi_o \qquad \text{Eq. (5.8)}$$

avec :
d = distance entre les armatures du condensateur de Helmholtz.

2) Charge de la couche diffuse.

$$\sigma_o = -2\sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi}\cdot no}\ \mathrm{sh}\left[ze\,\psi_o/2kT\right] \qquad \text{Eq. (5.9)}$$

pour une électrolyte de valence +1-1 et de concentration no, lorsque ψ_o est petit, $\psi_o \ll 0{,}03$ volts, on peut écrire :

$$\sigma_o = \pm\sqrt{\frac{\varepsilon e^2}{2r\,kT}\,no}\cdot\psi_o \qquad \text{Eq. (5.10)}$$

La charge est proportionnelle au potentiel ψ_o à l'interface.

A partir de la charge de surface, on peut calculer la quantité de contre-ions retenus dans la double couche pour assurer l'électroneutralité du système. On a :

$$C_{dc} = \frac{\sigma_o S}{F} \qquad \text{Eq. (5.11)}$$

avec :
C_{dc} = concentration des contre-ions dans le gel retenus par la double couche en Ig/M (Al_2O_3)
σ_o : charge superficielle en coulombs / m^2
S : surface spécifique du gel en m^2 / M (Al_2O_3)
F : 1 faraday (charge d'un Igr).

La concentration ionique résiduaire que l'on peut mesurer à chaque instant dans le gel s'écrit :
pour l'ion "i"

$$C_{ig} = C_{idc} + C_{is}\,V_s \qquad \text{Eq. (5.12)}$$

avec :

C_{ig} = concentration dans le gel en Ig/M(Al_2O_3)
C_{idc} = " " la double couche Ig/M(Al_2O_3)
C_{is} = " " la solution Ig/l
V_s = volume de solution retenue par le gel l/M(Al_2O_3)

V.4.1 - Cinétiques de désionisation en électrodialyse

a) Paliers des courbes cinétiques

Il est intéressant de se placer au niveau du palier des courbes cinétiques d'ED, car à ce moment-là, l'équation (5.12) peut être simplifiée. En effet, la concentration de la solution a alors atteint la limite permise par les conditions d'ED et l'on peut négliger le terme $C_{is}V_s$ devant C_{idc}, on a :

$$C_{igp} \simeq C_{idc} \qquad \text{Eq. (5.13)}$$

La relation expérimentale Eq. (4.4) met en évidence une variation linéaire de la concentration dans le gel en fonction du pH du milieu.

$$C_{igp} = 0{,}0415\ (8{,}2\text{-pH}) \qquad \text{Eq. (4.4)}$$

Si l'on porte dans l'équation (5.11) les différentes expressions de σ_o obtenues pour les modèles de Helmholtz et Gouy Chapman où ψ sera explicité en fonction du pH Eq. (5.7), on constate que les équations (5.8) et (5.10) donnent une variation linéaire de la concentration ionique dans le gel en fonction du pH. Les expressions théoriques obtenues sont :

1) selon Helmholtz

$$C_{igp} = \frac{2{,}3\varepsilon kT}{4\ \pi eF} \cdot \frac{S}{d} \cdot (\text{PCN-pH}) \qquad \text{Eq. (5.14)}$$

Soit à 25°C, dans le système MKS pratique :

$$C_{igp} = 0{,}432 \quad \frac{10^{-15}\ S}{d}\ (\text{PCN-pH})$$

2) selon Gouy et Chapman

$$C_{igp} = 2,3 \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi} \cdot n_{io}} \cdot \frac{S}{F} \cdot (PCN-pH) \qquad \text{Eq. (5.15)}$$

Soit à 25°C dans le système MKS pratique :

$$C_{igp} = 0,142 \ 10^{-5} \sqrt{C_{is}} \cdot S \cdot (PCN-pH)$$

avec :

C_{igp} = concentration de l'ion (i) en $I_g/M(Al_2O_3)$

S = surface spécifique du gel en m^2 / $M(Al_2O_3)$

d = épaisseur du condensateur de Helmholtz en m

C_{is} = concentration de la solution en ion i en Mole / 1.

Les deux expressions théoriques (5.14) et (5.15) sont de la forme :

$$C_{igp} = K \ (PCN-pH) \qquad \text{Eq. (5.16)}$$

L'identification formelle de la relation expérimentale (4.4) avec l'équation (5.16) nous permet de déduire des résultats cinétiques d'ED, une valeur expérimentale du PCN de l'hydroxyde d'aluminium égale à 8,2.

Le tableau (V.1) montre que cette valeur est dans le domaine des différentes déterminations expériementales connues du PCN.

En identifiant les coefficients K de l'expression (5.14) selon Helmholtz et de la relation expérimentale (4.4), on peut déduire la valeur du terme $\frac{S}{d}$ soit à 25°C : $\frac{S}{d} = 0,96 \ 10^{14}$.

Si l'on prend pour valeur de d, le rayon ionique du contre-ion Cl^- (ce qui suppose qu'il se trouve adsorbé dans le plan de Stern) d = 1,81 Å, on trouve $S = 1,74.10^4 \ m^2/M(Al_2O_3)$ ou S = 170 m^2/g. Si l'on admet que les contre-ions Cl^- sont solvatés et se trouvent dans le plan extérieur de Helmholtz, on peut prendre comme ordre de grandeur de d, le double. On a alors S = 340 m^2/g.

Ces deux ordres de grandeur sont compatibles avec les données de la littérature concernant les surfaces spécifiques de gels d'alumine amorphes ou pseudocristallisés. Nous avons mesuré des surfaces spécifiques de 165 m^2/g et 270 m^2/g au cours des essais de dialyse (chapitre IV.2).

Le tableau (V.2) donne une idée de la taille des particules de différentes géométries, ayant de telles surfaces spécifiques.

Surface spécifique m^2 / g	Epaisseur e de lamelles Å	Diamètre Ø de fibrilles Å	Diamètre D de sphères Å
170	47	94	141
340	23	47	94

Tableau (V.2)

Avec une concentration de la solution égale à 4 10^{-4} M/l en anion, et en identifiant les coefficients K des expressions (6.15) selon Gouy Chapman et (4.4) expérimentale, on trouve comme valeur de la surface spécifique : S = 14 300 m^2/g, ce qui est impossible puisqu'on aurait des dimensions de cristallites inférieures à 1 Å. On peut donc admettre l'existence d'un plan d'adsorption des contre-ions, parallèle à la surface des particules. D'autre part, un calcul simple à partir de la formule (5.3) - (en prenant pour valeur de ψ_d, la valeur supérieure ψ_o et pour surface spécifique, la valeur moyenne de 250 m^2/g) montre que la fraction ionique résiduaire dans le gel, située dans la couche diffuse est inférieure à 1 % et peut donc être négligée.

En résumé, la relation expérimentale (4.4) permet la détermination du PCN de l'hydroxyde d'aluminium égal à 8,2 et peut être interprétée théoriquement par l'existence d'un plan d'adsorption des contre-ions (Cl^- ou NO_3^-) liés à une couche de protons adsorbés sur les surfaces du feuillet constitutif des cristallites prehydrargillitiques ou prébayéritiques (Fig. V.1 et V.2).

b) Equation des cinétiques de désionisation en électrodialyse

En partant de l'équation différentielle (chapitre II) des cinétiques de désionisations en ED, et en considérant que l'atmosphère ionique des particules d'hydroxydes en suspension est décrite par le modèle de Stern (plan d'adsorbtion plus couche diffuse), on peut formuler les équations cinétiques de désionisation de la suspension de gel par les équations suivantes :

$$I \quad \begin{cases} C_{ig} = C_{idc} + C_{is}\, V_{is} & \text{Eq. (5.12)} \\ dC_{is} = -\lambda_i C_{is} dt - dC_{idc} + A_i & \text{Eq. (5.17)} \\ C_{idc} = C_{iH} + C_{idif} & \text{Eq. (5.18)} \end{cases}$$

avec :

$A_i = \Delta_i C_{isp}$ (chapitre II)

C_{iH} = concentration du plan d'adsorption

C_{idif} = concentration de la couche diffuse

$$C_{iH} = \frac{\varepsilon \quad S}{4\pi d.\ F} (\psi_o - \psi_o) \qquad \text{Eq. (5.19)}$$

$$C_{idif} = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\ \pi}\, n_{io}}\ \frac{S}{F}\ sh \left[e\psi_d / 2kT \right] \qquad \text{Eq. (5.20)}$$

On ne peut intégrer le système différentiel I que si l'on connait, en fonction du temps, les variations de la surface spécifique S et des différents potentiels ψ_o, ψ_s, ψ_d.

On peut effectuer le calcul en posant les hypothèses simplificatives suivantes :

1) le pH de la suspension et les potentiel ψ_o, ψ_s, ψ_d restent constants

2) on pose : $\psi_o - \psi_s = \alpha\ \psi_o$

$\psi_d = \beta\ \psi_o \ll 0{,}03$ volts

3) la surface spécifique du gel reste constante.

On obtient les équations cinétiques suivantes

$$C_{is} = (C_{iSO} - C_{islm})e^{-\lambda_i t} + C_{islm}$$

$$C_{ig} = \left[\frac{\varepsilon kT.\alpha}{4\pi eFd} + \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi F^2} n_{io} \cdot \beta} \right] 2,3S(PCN-pH) + V_{iS}C_{iS} \quad \text{Eq. (5.21)}$$

soit à 25°C, en négligeant la concentration limite de la solution en électrodialyse, on a pour le gel :

$$C_{ig} = V_{iS}C_{iSo}\, e^{-\lambda it} + S(PCN-pH) \left[0,432\ 10^{-15} \frac{\alpha}{d} + 0,142\ 10^{-5}\ \beta\ C_{iso}\ e^{-\lambda it/2} \right] \quad \text{Eq. (5.22)}$$

L'ajustement des courbes cinétiques expérimentales de désionisation du gel à une équation de la forme :

$$C_{ig} = (C_{igo} - C_{igp})e^{-a_i t} + C_{igp} \quad \text{Eq. (5.23)}$$

nous avait permis de mettre en évidence une variation linéaire du rapport a_i/λ_i pour chaque courbe en fonction du pH moyen au cours de l'électrodialyse.

Si l'on calcule le rapport a_i/λ_i pour la pente des tangentes à l'origine des courbes (5.22) et (5.23), on retrouve bien une variation linéaire en fonction du pH comme l'indique l'expression expérimentale (4.3).

$$a_i/\lambda_i = 0,115\ pH_m - 0,08 \quad \text{Eq. (4.3)}$$

Cependant, la valeur des coefficients obtenus est différente ; la cause de cette différence provient certainement du fait que l'on ne peut pas négliger la réorganisation structurale du gel qui s'opère en début de traitement et qui est irréversible.

V.4.2 - Désionisation à pH contrôlé

Les mesures de surfaces spécifiques des gels dialysés (chapitre IV.2) montrent que la structure du gel subit de grandes modifications au cours de la

désionisation. Cette évolution est visible au microscope électronique. De même, nous avons déjà signalé que la libération spontanée d'ions H^+ en milieu désionisé ou non, montre qu'il y a réorganisation des particules initiales, puisque les conditions extérieures ne changent pas.

Lors de la dialyse (à pH régulé) des suspensions précipitées à pH 8,5, nous sommes au voisinage du PCN de l'hydroxyde d'aluminium dont la valeur expérimentale a été estimée dans nos expériences, égale à 8,2. Il est donc normal que la suspension se désionise comme une solution simple, puisque la surface neutre électriquement du gel ne retient pas d'ions dans la double couche. Les résultats expérimentaux du chapitre (IV.2) confirment ce comportement.

La 2ème branche de l'isotherme à 40°C de désionisation à pH contrôlé (Fig. IV.28) dont la pente est plus faible que dans la 1er partie, indique que la double couche n'est pas totalement vide d'ions. On peut expliquer le départ de la faible quantité d'ions retenus dans cette deuxième phase par la diminution de surface spécifique, dû à la cristallisation du gel. C'est en effet dans cette partie qu'on voit apparaître aux R. X les premières traces de trihydrates cristallisés.

Dans les essais de désionisation à pH contrôlé, égal à 5,5, la 2ème partie des courbes expérimentales sur les isothermes à 40° et 60°C (Fig. IV.20) où l'on observe une variation linéaire du logarithme de la concentration ionique résiduaire dans le gel en fonction de la durée de la dialyse, peut être interprétée comme précédemment puisque c'est aussi à ce niveau qu'apparaissent aux R. X les premières traces d'hydrargillite. La première partie des courbes témoigne de la réorganisation initiale du gel qui est accélérée par la neutralisation régulière des protons libérés en suspension. C'est la phase de désactivation de la surface initiale d'adsorption, selon un processus irréversible que l'on peut schématiser :

$$Al(OH)_3 \text{ , } HCl \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} H^+ + Cl^- + Al(OH)_3 \quad (4)$$

Les ions H^+ sont neutralisés au fur et à mesure qu'ils apparaissent, la réaction (4) est déplacée irréversiblement dans le sens (1). A cette réorganisation initiale, parait succéder un état plus stable de la surface du gel, qui précède la cristallisation proprement dite. Cela se traduit sur les courbes, par l'amorce d'un palier de désionisation.

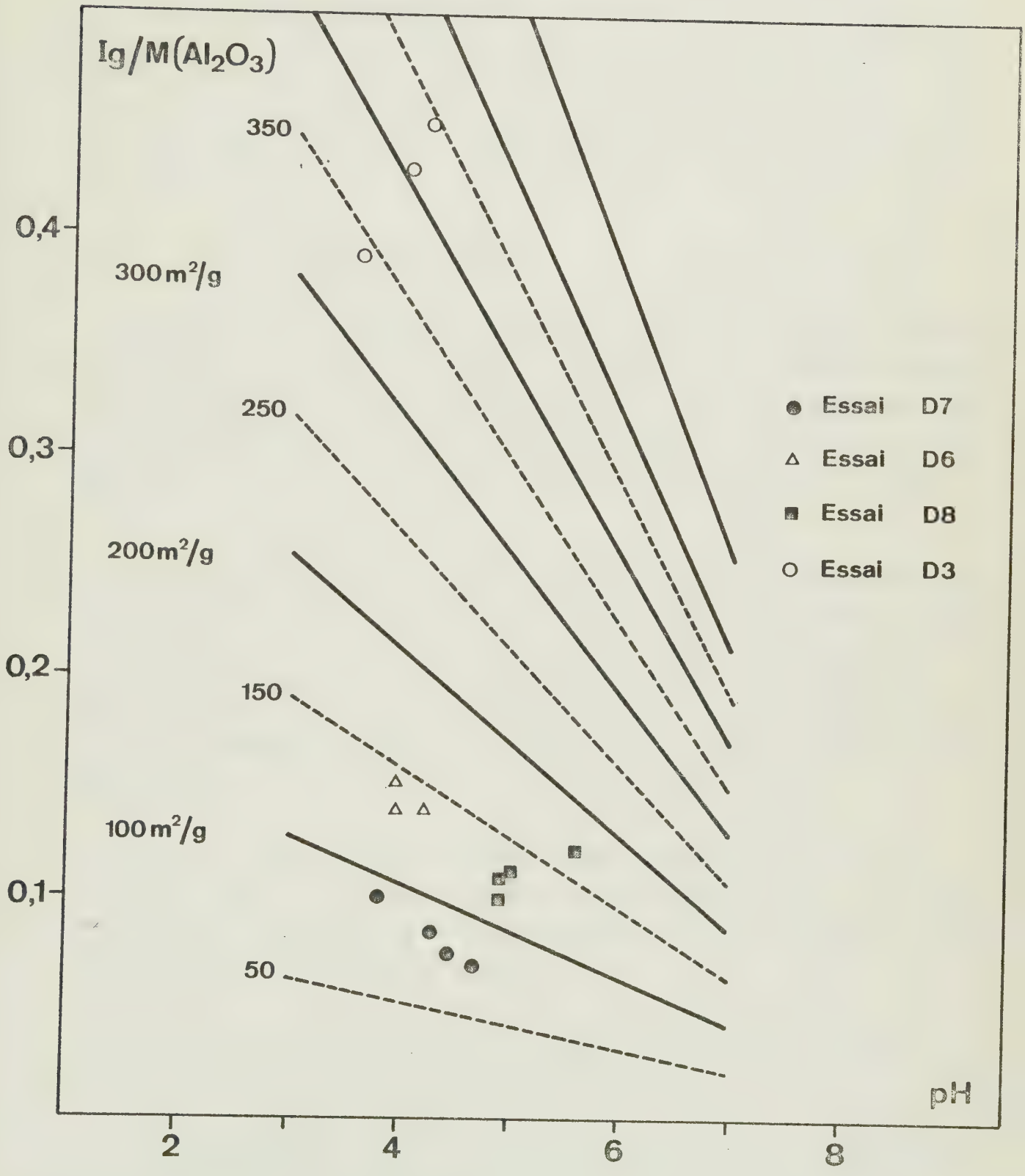

Ig/M(Al2O3)
350
300 m²/g
250
200 m²/g
150
100 m²/g
50
0,4
0,3
0,2
0,1
Essai D7
Essai D6
Essai D8
Essai D3
2
4
6
8
pH

Figure (V.6)

Les essais de dialyse où le pH a évolué naturellement, permettent de retrouver les paliers de désionisation observés en électrodialyse, où l'on voit que l'abaissement du pH des suspensions stabilise l'état désordonné du gel avec une grande surface activée. La figure (V.6) où les concentrations résiduaires au niveau des paliers de désionisation des différents essais du chapitre (IV.2) à pH non contrôlé, interprétées selon la relation (5.14) de Helmholtz, montrent des surfaces spécifiques activées, variant entre 75 et 450 m^2/g.

V.4.3 - Evolution cristalline des gels

Au cours de l'évolution des suspensions de gels en dialyse ou en électrodialyse, nous avons obtenu, suivant les conditions de pH, la durée d'évolution, le degré de désionisation, des produits amorphes ou plus ou moins bien cristallisés en hydrargillite, en bayerite ou en un mélange des deux. Il est à noter que, nous n'avons jamais rencontré en diffraction X la présence de pseudoboehmite.

Dans nos expériences, le passage du produit amorphe au trihydroxyde semble se faire sans l'intermédiaire de l'oxyde hydroxyde pseudocristallin. Cela semble être en relation avec le fait que nos diffractions X ont été effectuées sur des produits humides. Nos observations au microscope électronique par contre, nous ont montré des produits dont l'aspect est décrit dans la littérature (gel membraneux, fibrilles) et auxquels on attribue la structure de la pseudoboehmite.

En fin de précipitation on obtient des gels amorphes, aussi bien à pH 5,5 que 8,5. Dans les deux cas, l'absence de désionisation inhibe l'évolution cristalline et les produits restent amorphes après un mois de mûrissement, que les températures soient de 40° ou 60°C.

La désionisation seule, sans intervention extérieure sur le pH des suspensions, permet d'obtenir la cristallisation des gels.

Lorsque le gel est désionisé à pH régulé à la valeur 5,5, la cristallisation en hydrargillite est relativement rapide. Pour le pH 8,5 la désionisation est rapide et l'on obtient de la bayerite.

L'effet de la température sur l'évolution cristalline des gels intervient pour les suspensions dialysées sans contrôle du pH et précipitées à pH 8,5. A 20°C, une évolution lente entraîne la formation d'hydrargillite. A 40°C et 60°C, une évolution plus rapide oriente la cristallisation vers un mélange hydrargillite-bayerite.

Il semble donc, qu'on soit en mesure d'énoncer les conditions suivantes pour obtenir de l'hydrargillite par évolution de gel amorphe. Il faut :

- un pH de précipitation acide, ou au moins inférieur au PCN de l'hydrargillite qui se situe au voisinage de pH 9, de façon à ce que le gel soit chargé positivement et retienne une quantité importante d'anions.
- et, soit une désionisation lente au cours de laquelle le pH de la suspension descendra nettement en dessous de la valeur 6.
- soit une désionisation plus rapide mais avec un contrôle du pH de la suspension, qui doit rester acide. La valeur 5,5 nous paraît convenir à ce traitement.

VI - CONCLUSIONS GENERALES

VI - CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble de nos résultats expérimentaux nous ont permis de :

- retrouver les principaux effets qualitativement connus du pH et des impuretés ioniques sur l'évolution cristalline des suspensions de gel d'alumine.
- préciser ou montrer, grâce à une étude originale des cinétiques de désionisation des suspensions de gel d'alumine, un certain nombre de points que nous avons réunis par une même interprétation fondée sur un modèle de l'hydroxyde d'aluminium amorphe et sur les théories des phénomènes d'interface des particules solides en suspension.

On peut tirer de cette étude les conclusions suivantes :

1 - les ions H^+ et OH^- déterminent le potentiel, et sont à l'origine de la charge de surface des particules de gel en suspension.

2 - A pH acide, inférieur au PCN de l'hydroxyde d'aluminium, la charge de surface est positive, les anions sont fortement retenus dans la double couche électrochimique et inhibent la cristallisation du gel.

3 - On a mis en évidence, pour des gels ayant subit une évolution analogue (surface active voisine) une relation linéaire entre le pH de la suspension et la concentration résiduaire anionique dans le gel, soit :

$$C_{ig} = 2,3 \ \varepsilon \ kT \ / \ 4 \ \pi eF \cdot S/d \ (PCN-pH)$$

Cette relation est interprétée par l'existence d'un plan d'adsorption anionique selon le modèle de Stern dans lequel la couche diffuse peut être négligée. On en tire une valeur expérimentale du PCN de l'hydroxyde d'aluminium égale à 8,2.

4 - Nous avons obtenu en électrodialyse, l'équation empirique du faisceau des courbes cinétiques de désionisation du gel, avec le pH comme paramètre. Cette

équation peut être, dans des cas simples, formulée théoriquement à partir d'un modèle de double couche ionique à la surface de petits cristallites, basé sur la théorie de Stern : couche de protons suivie d'une couche anionique.

5 - Les gels d'alumine précipités dans nos conditions subissent au début de leur évolution, une réorganisation profonde que nous avons appelée "désactivation", que l'on peut interpréter comme une diminution de la surface effective offerte à l'adsorption ionique. Cette désactivation initiale est obtenue de façon rapide et irréversible, par neutralisation de la charge de surface de l'hydroxyde (régulation du pH). Elle entraîne le départ des contre-ions retenus dans la double couche et la cristallisation des gels.

6 - Au cours de l'évolution cristalline des gels, nous n'avons pas observé, par diffraction X des gels humides, de pseudoboehmite, mais le passage direct du gel amorphe aux trihydroxydes : hydrargillite et bayerite.

7 - L'orientation de la cristallisation vers l'hydrargillite est liée à la charge positive de la surface du gel, et à la présence de contre-ions dans la double couche, dont le départ provoque la recristallisation progressive.

Dans nos conditions, elle peut être obtenue, soit par précipitation à un pH voisin du PCN (8,5) et une désionisation lente au cours de laquelle le pH descend nettement en dessous de 6, bien, de façon plus sûre, par précipitation à pH acide 5,5 et un contrôle du pH de désionisation à la valeur précédente, ce qui permet une désactivation rapide du gel.

VII - APPENDICES

VII - APPENDICES

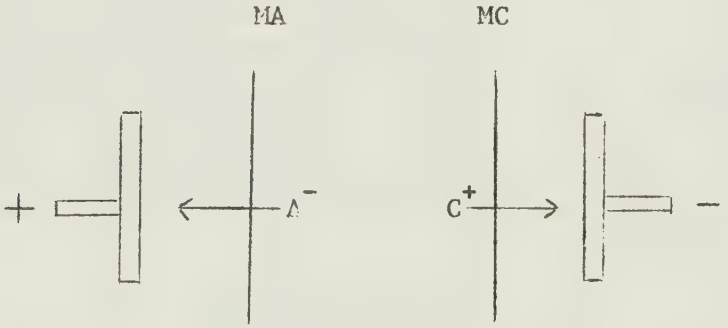
VII.1 - L'électrodialyse - Elements de théorie

a) Définition

Il y a électrodialyse lorsqu'un soluté, en général une espèce ionique dissoute dans un solvant polaire, migre d'une solution à l'autre, au travers d'une membrane sous l'influence d'un champ électrique appliqué.

Ce flux est proportionnel au courant électrique et peut lutter contre un gradient de concentration.

L'emploi de membranes à perméabilité sélective, telles que les membranes échangeuses d'ions (les unes positives s'opposant au passage des cations, les autres négatives s'opposant au passage des anions) permet, en disposant alternativement les membranes anioniques et cationiques, de déterminer une succession de compartiments de dilution et de concentration en espèce ionique, comme le montre la figure ci-dessous :



comp. de concentration | comp. de dilution | comp. de concentration

b) Généralités : les échangeurs d'ions

des corps solides, insolubles, qui possèdent la propriété de fixer des anions ou des cations échangeables en quantités stoechiométrique par d'autres anions ou cations.

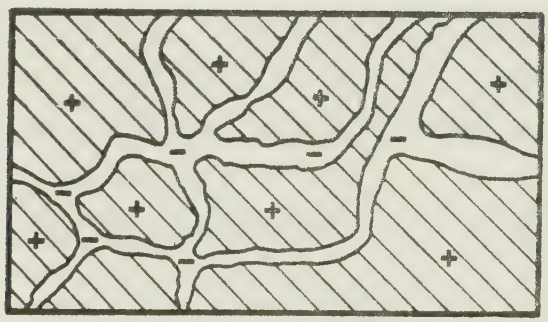
Par exemple :

$2\ Na^+ + Cl^- + CaX2 \quad 2\ Na\ X + Ca^{2+} + 2\ Cl^-$

X : matrice de l'échangeur d'ion

Les échangeurs d'ions peuvent être des produits minéraux, naturels (comme les aluminosilicates qui ont la propriété d'échanger les cations), synthétiques, ou des produits organiques qui se présentent sous forme de gel : ce sont les résines échangeuses d'ions ; elles représentent la catégorie la plus importante de ces produits.

On peut représenter schématiquement une résine échangeuse d'ion comme ci-dessous :



\+ charges fixes co-ions

\- " mobiles contre-ions

Cette structure peut être comparée à une éponge contenant des charges fixes appelées co-ions et des charges mobiles, échangeables, appelées contre-ions, contenus dans les pores.

Lorsque l'éponge est plongée dans une solution, les contre-ions quittent les pores et vont dans la solution. Ils sont remplacés par une quantité équivalente d'ions de même signe provenant de la solution, de telle manière que l'électroneutralité soit maintenue dans la résine. L'échange est stoechiométrique, réversible et c'est essentiellement un processus de diffusion.

c) Les membranes échangeuses d'ions

Le terme "membrane échangeuse d'ion" désigne généralement des matériaux solides, ayant la forme de feuilles ou de films pouvant servir de séparation entre deux solutions, et possédant la propriété d'être perméable soit aux anions (membrane anionique), soit aux cations (membranes cationiques).

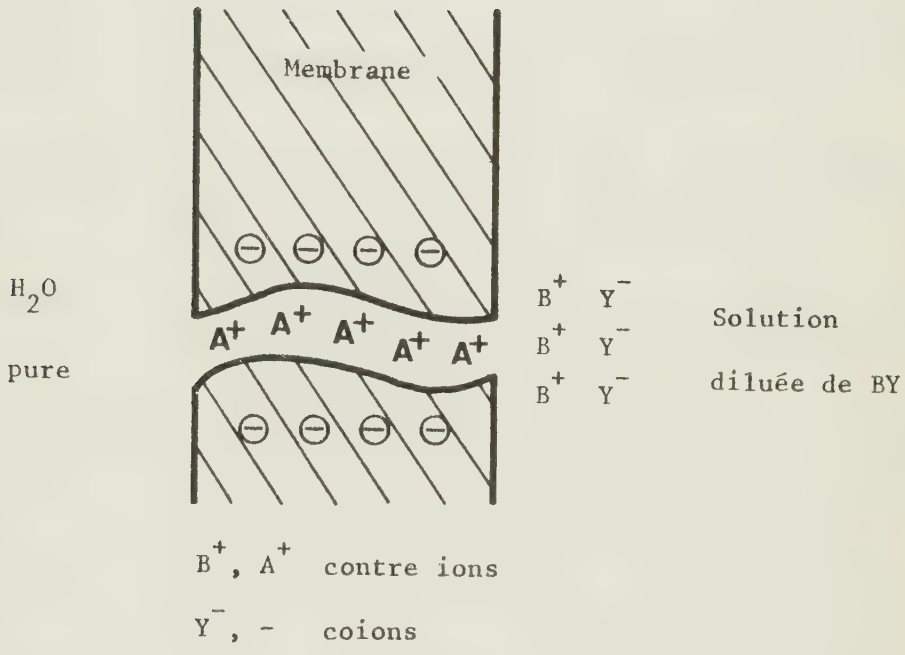
On peut distinguer deux types principaux de membranes : homogènes et hétérogènes.

- membranes homogènes : ce sont des gels de résine échangeuse d'ions, obtenues directement sous forme de "membranes" par polymérisation. Exemple : les produits de condensation de l'acide phénol-sulfonique ou de ses dérivés avec l'aldéhyde formique.
- membranes hétérogènes : elles peuvent être préparées avec pratiquement n'importe quelle résine, et leurs qualités mécaniques sont supérieures à celles des membranes homogènes. Elles sont constituées par des particules colloïdales échangeuses d'ions, qui sont fixées sur une trame solide assurant le maintient de l'ensemble.
(La trame est faite de polyéthylène ou polystyrène par exemple).

Toutefois, les propriétés des membranes hétérogènes ne sont pas idéales. Leur conductivité électrique est plus faible et leur perméabilité aux électrolytes plus élevée que pour les membranes homogènes.

d) Principe de la sélectivité des membranes : potentiel de Donnan

Soit une membrane sélective possédant des co-ions fixes, négatifs, et des contre-ions positifs dans ses pores, placée entre une solution diluée de l'électrolyte B^+Y^- et de l'eau, comme le montre le schéma ci-dessous.


Membrane
H_2O
pure
A^+ A^+ A^+ A^+ A^+
B^+ Y^-
B^+ Y^-
B^+ Y^-
Solution
diluée de BY
B^+, A^+ contre ions
Y^-, - coions

La concentration de A^+ est très forte dans la membrane, A^+ a donc tendance à diffuser vers la solution. B^+ prend sa place dans la membrane pour conserver l'électroneutralité. Y^- dont la concentration est pratiquement nulle à l'intérieur de la membrane, va avoir tendance à y entrer. Ce déplacement de charges ne pouvant être compensé, amène localement un faible écart à l'électroneutralité et crée un gradient de potentiel considérable entre membrane et solution.

Cette barrière de potentiel (appelé potentiel de Donnan) empêche les autres anions de diffuser.

Les co-ions sont exclus de la membrane à cause du potentiel de Donnan, alors que les contre-ions y sont admis et ont peu de difficultés à la traverser.

Remarque : lorsque la concentration de la solution augmente, l'exclusion de Donnan devient moins importante et la permsélectivité diminue.

e) Lois de transfert des ions dans la membrane : équation de Nernst Planck

Les forces motrices qui assurent le transfert des ions sont : les gradients, de potentiel chimique des différentes espèces ioniques, et de potentiel électrique, existant de part et d'autre de la membrane.

Les flux ioniques résultants de ces forces sont :

- flux dû au gradient de potentiel électrique

$$(J_i)_{el} = U_i Z_i C_i \text{ grad } \emptyset$$

avec :

J_i = nombre de particules de l'espèce "i" par unité de temps et unité de section

U_i = mobilité électrochimique de l'espèce "i"

Z_i = charge de l'espèce "i"

$\emptyset$ = potentiel électrique

C_i = concentration de "i" en Ion gramme par unité de volume.

- flux dû au gradient de potentiel chimique

$$(J_i)_{diff} = D_i \text{ grad } C_i$$

D_i = coefficient de diffusion de l'espèce "i"

- flux dû à la convection du liquide dans les pores de la membrane

$$(J_i)_{conv} = C_i \, \delta_i$$

δ_i = vitesse du centre de gravité de la particule

Le flux résultant s'écrit :

- Equation de Nernst Planck

$$J_i = D_i \text{ grad } C_i + U_i Z_i C_i \text{ grad } \emptyset + C_i \, \delta_i$$

Les lois régissant le transfert des ions sont :

- Equation de Nernst Planck

$$J_i = D_i \text{ grad } C_i + U_i Z_i C_i \text{ grad } \emptyset + C_i \, \delta_i$$

- Electroneutralité de la solution

$$\Sigma_i \, C_i \, Z_i = 0$$

- Electroneutralité dans la membrane

$$\Sigma_i \, Z_i \, \bar{C}_i + \omega X = 0$$

avec :

$\bar{C}_i$ = concentration de l'espèce "i" dans la membrane

X = concentration du coion de la membrane

ω = charge du coion.

Approximation de l'état quasi stationnaire.

La deuxième loi de Fick où condition de continuité pour l'espèce "i" s'écrit :

$$\frac{dC_i}{dt} = - \text{div } J_i$$

L'approximation de l'état quasi stationnaire suppose que les conditions aux limites restent constantes sur le domaine spatial d'intégration de l'équation de Nernst Planck, il se traduit par :

$$\text{div } (J_i) = 0$$

En pratique, le système atteint l'état quasi stationnaire si les volumes des solutions sont assez grands pour que leurs concentrations ne varient pas de façon appréciable, pendant le temps que met un ion pour traverser la membrane. C'est en général dans ce cas que l'on se place pour intégrer l'équation de Nernst Planck.

VII.2 - Théorie cinétique de la double couche

La théorie cinétique de la double couche électrochimique se rapporte à l'étude de la répartition ionique au niveau de l'interface d'une électrode plongée dans une solution aqueuse.

Les premières études théoriques de la double couche à l'interface sol liquide ont été faites par Helmholtz (1879), Gouy (1917) et Chapman (1913), Stern (1924).

Actuellement c'est la théorie de Stern, précisée par Grahame (1947), qui fournit la description la plus satisfaisante de la double couche électrochimique.

a) Potentiel d'interface

La double couche naît à la limite de deux phases dès qu'un ou plusieurs types d'ions ne sont pas distribués d'une manière uniforme dans les deux

phases, soit $\Delta \psi$ le potentiel d'interface on a :

$$\Delta \psi = \frac{\mu_i \text{ (liq)} - \mu_i \text{ (crist)}}{z_i e} \qquad (1)$$

Avec :

μ_i = potentiel chimique de l'ion i

e = charge de l'électron

z_i = nombre de charge de l'ion "i"

L'équation (1) s'écrit :

$$\Delta \psi = - \frac{\mu_i \text{ (crist)}}{z_i e} + \frac{k T}{z_i e} \cdot \text{Log. } a_i \qquad (2)$$

Lorsqu'on se trouve au point de charge nulle de la phase solide (PCN) $\Delta \psi = 0$ et l'on a :

$$\frac{k T}{z_i e} \text{ Log } a_{io} = \frac{\mu_i \text{(crist)}}{z_i e} \qquad (3)$$

- d'où :

$$\Delta \psi = \psi_o = \frac{k T}{z_i e} \text{ Log } \frac{a_i}{a_{io}} \qquad (4)$$

La différence de potentiel de la double couche ne dépend que de l'activité a_i des ions qui déterminent le potentiel. a_{io} représente l'activité des ions i ou PCN. En solution aqueuse $\psi = 0$ au sein de la solution, on remplacera $\Delta \psi$ par ψ_o.

On a d'autre part,

$$a_i = C_i \gamma_i \qquad (5)$$

le coefficient d'activité γ_i dépend de la force ionique I de la solution.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \qquad (6)$$

Lorsque la force ionique reste constante, le potentiel thermodynamique ψ_o est fonction de la concentration dans la solution des ions qui déterminent le potentiel, soit :

$$\psi_o = \frac{k\,T}{z_i e} \text{ Log } \frac{C_i}{C_{io}} \qquad (7)$$

b) Théorie de Helmholtz (condensateur moléculaire)

Selon Helmholtz, la double couche électrochimique se présente comme un condensateur moléculaire, pour lequel la distance d, entre les armatures, est voisine du diamètre de l'ion peuplant l'armature externe (côté solution).

$$\sigma_o = \frac{\varepsilon}{4\,\pi d}\,\psi_o \qquad (8)$$

Où σ_o est la charge de surface des armatures, ψ_o le potentiel d'interface, $\varepsilon = \varepsilon_o \varepsilon_r$ constante diélectrique du milieu.

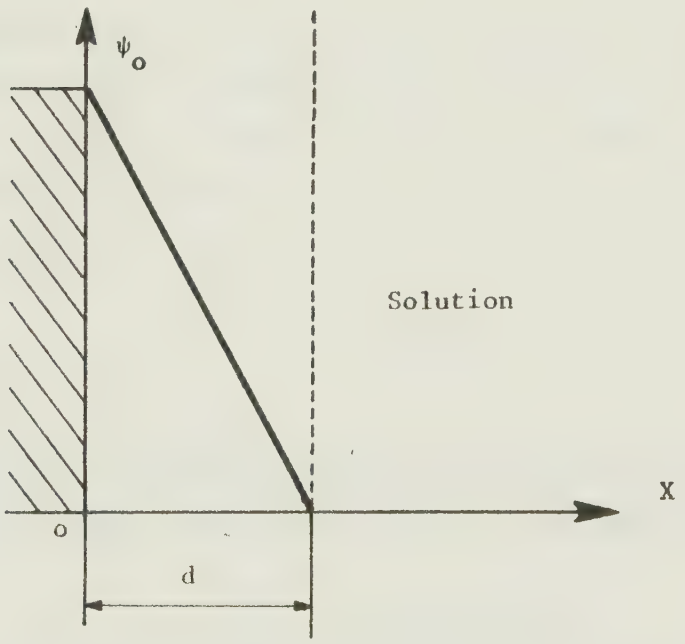


Schéma de la double couche selon Helmholtz

c) Théorie de Gouy - Chapman (couche diffuse)

Selon Gouy et Chapman, l'armature externe du condensateur de Helmholtz ne pouvait pas être plane à cause de l'agitation thermique dans la solution. A l'interface, côté solution, les contre-ions de signe opposé à la charge de l'électrode se répartissent dans une couche diffuse, en équilibre, sous l'action antagoniste du champ électrique et de l'agitation thermique.

La théorie de Gouy et Chapman est basée sur les deux équations fondamentales suivantes :

l'équation de Poisson : $$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \qquad (9)$$

l'équation de Boltzman : $$n_i = n_{io}\, e^{-Wi/kT} \qquad (10)$$

Avec :

ρ = densité volumique de charge

n_{io} = concentration en espèce i dans la solution homogène

n_i = concentration en espèce i au point d'abscisse x et de potentiel ψ

W_i = énergie de la particule i au point de potentiel ψ

k = constante de Boltzman

On a :

$$W_i = z_i\, e\, \psi \qquad (11)$$

La densité volumique de charge ρ, est égale à la somme des charges de chaque type d'ions contenus dans l'unité de volume, soit :

$$\rho = \sum_i n_i\, z_i\, e \qquad (12)$$

qui s'écrit en introduisant les équations (10) et (11)

$$\rho = \sum_i n_{io}\, z_i\, e\, e^{-z_i e\, \psi/k\, T} \qquad (13)$$

En remplaçant ρ par sa valeur dans l'équation de Poisson on obtient :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_i n_{io}\, z_i e.e^{-z_i\, e\, \psi/kt} \qquad (14)$$

En intégrant une première fois avec pour x ∞ ψ 0 et d ψ/d x 0.

On obtient :

$$\frac{d\psi}{dx}^2 = \frac{8\pi kT}{\varepsilon} \cdot \sum_i n_{io}(e^{z_i e\psi/kT} - 1) \qquad (15)$$

D'autre part, la condition d'électroneutralité du système électrode solution montre que la charge de surface est égale et de signe opposé à la charge volumique totale de la solution ; on a :

$$\sigma_o = -\int_o^\infty \rho\, dx \qquad (16)$$

avec dans le syztème MKS pratique :

σ_o = densité superficielle de charge en coul/m^2
ρ = densité volumique de charge en coul/m^3

En portant dans la relation (16) l'expression de ρ donnée par l'équation de Poisson, on obtient :

$$\sigma_o = \int_o^\infty \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d^2\psi}{dx^2} \cdot dx$$

Ce qui donne, par intégration en supposant que ε reste constant dans toute la solution (de x = 0 à x $\rightarrow \infty$)

$$\sigma_o = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \left[\frac{d\psi}{dx}\right]_{x=0} \qquad (17)$$

En combinant les équations (15) et (17) on obtient :

$$\sigma_o = \pm\sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi} \sum_i n_{io}(e^{-z_i e\, \psi_o/kT} - 1)} \qquad (18)$$

Dans le cas simple, ou un seul électrolyte de valence +z, -z est en solution, l'équation 18 s'écrit :

$$\sigma_o = -2 \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi}} \cdot \text{sh}\ (ze\ \psi_o/2kT) \qquad (19)$$

Le signe - est introduit car σ_o (charge de surface) et ψ (potentiel dans la solution) sont de signe opposés.

Lorsque ψ_o est petit (ψ_o < 0,03 volts), en effectuant le développement limité du sinus-hyperbolique, il vient :

$$\sigma_o = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi} n_o} \cdot \frac{ze\psi_o}{k\ T} \qquad (20)$$

que l'on peut écrire :

$$\sigma_o = \pm \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \chi \cdot \psi \qquad (21)$$

avec :

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi n_o z^2 e^2}{\varepsilon kT}} \qquad (22)$$

La double couche peut être assimilée à un condensateur plan, dont la distance entre les armatures serait égale à $1/\chi$. Dans ces conditions on montre que le potentiel décroît exponentiellement, en fonction de x, en s'éloignant de la surface.

$$\psi = \psi_o\ e^{-\chi x} \qquad (22)$$

d) Théorie de Stern (couche compacte)

La couche diffuse de Gouy et Chapman permet d'expliquer les phénomènes électrocinétiques qui montrent qu'une partie des charges, situées dans la solution, peut être déplacée sous l'action d'un champ électrique. Mais elle ne rend pas compte, par exemple, des mesures (par électrocapillarité) de capacité de la double couche dont les valeurs sont de l'ordre de 30 $\mu F/cm^2$. En effet, à 25 °C en solution aqueuse, la formule (20) s'écrit :

$$\sigma_o = 2{,}32\ 10^{-4}\ z \sqrt{c\ \psi_o} \qquad (23)$$

où σ_o est exprimée en coul/cm^2, c en mole/l, ψ_o en volt. De l'expression 23, pour une concentration de 1m/l d'un électrolyte monovalent, on tire la valeur de la capacité c de la double couche : C = 232 µF/cm^2, qui est environ 10 fois supérieure aux valeurs expérimentales.

Stern, pour tenir compte à la fois de la taille, et de l'affinité chimique des ions pour la surface solide, suggère de diviser la région voisine de l'interface en deux parties. La première partie est constituée d'une couche d'ions adsorbés à la surface, et formant une double couche compacte interne, la seconde est formée de la couche diffuse de Gouy.

La figure suivante représente la variation du potentiel et les plans qui séparent les différentes parties de la double couche selon le modèle de Stern.

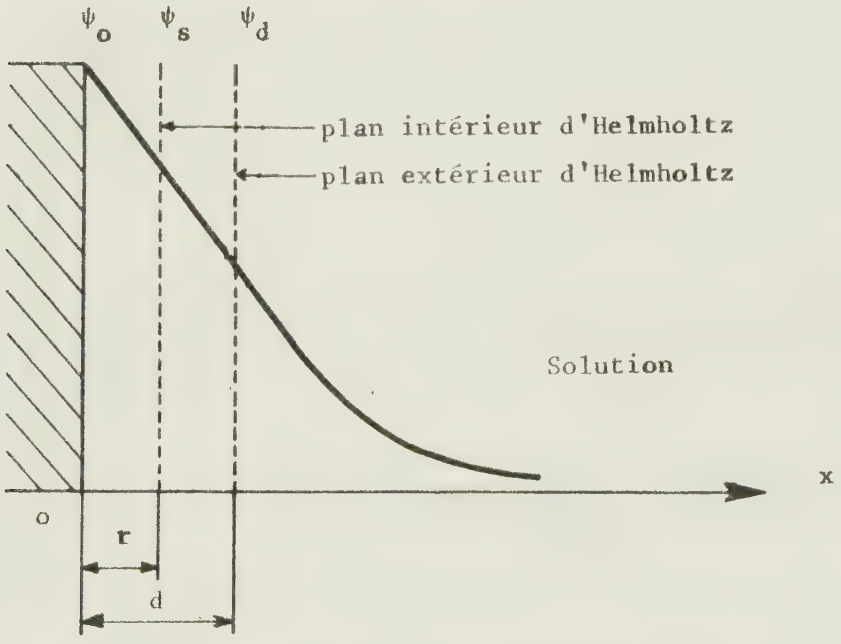


Schéma de la double couche selon Stern

r représente le rayon de l'ion désolvaté, adsorbé dans le plan de Stern (plan intérieur d'Helmholtz).
d représente le rayon de l'ion solvaté, au contact de l'interface dans le plan extérieur d'Helmholtz.

Les équations, déduites des deux théories précédentes, qui s'appliquent au modèle de Stern sont les suivantes :

$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d \qquad (24)$$

avec :

σ_o = charge de surface

σ_s = charge de la couche de Stern

σ_d = charge de la couche diffuse

$$\sigma_o = \frac{\varepsilon}{4\pi r} (\psi_o - \psi_s) \qquad (25)$$

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi} \sum_i n_{io} e^{-z_i e d/kT} - 1}$$

Remarque : pour calculer la charge σ_s de la deuxième armature du condensateur de Helmholtz, soit :

$$\sigma_s = \sum_i z_i e n_i$$

où n_i est la concentration de l'ion i dans le plan intérieur de Helmoltz, Stern propose d'appliquer la théorie de Langmuir avec une loi de répartition de Boltzman, soit :

$$n_i/n_{io} = \frac{\xi_i - n_i}{\xi_{10} - n_{io}} e^{-W_{is}/kT}$$

avec :

n_{io} = concentration en ion i au sein de la solution

ξ_i = nombre maximum de sites par unité de surface

ξ_{io} = nombre maximum de sites par unité de volume de la solution

W_{is} représente l'énergie d'un ion dans le plan de Stern, elle est égale à la somme des énergies $ze\psi_s$ d'origine électrostatique (nécessaire pour amener

un ion i du sein de la solution au plan de potentiel ψ_s) et ϕ_{ch}, énergie d'adsorption chimique :

$$W_{is} = ze\,\psi_s + \phi_{ch} \ .$$

BIBLIOGRAPHIE

ADAMSON A.W., 1967, Physical Chemistry of surface, Interscience.

BAGNO O., LENGUET-ESCARD J., 1954, Jor. Chim. Phys., 51, 434/39.

BERUBE Y.G., DE BRUYN P.L., 1968, Jor. of Coll. and Inter Science, 27, N° 2.

BERUBE Y.G., ONODA G.Y., DE BRUYN P.L., 1967, Surf. Science, 8, 448/461.

BIJSTERBOSCH B.H., LYKLEMA J., 1965, Jor. of Colloïd Science, 20, N° 7, 665/678.

BYE G.C., ROBINSON J.G., 1964, Koll. Zeitsch. für. Polym, 198, Heft 1-2.

CALVET, BOIVINET, THIBON, MAILLARD, 1951, Boll. Soc. Chim. France, 18, 402.

CALVET, THIBON, MAILLARD, BOIVINET, 1959, Bull. Soc. Chim. France, 1577.

CASES J.M., Thèse doctorat d'état, 1967, Nancy.

DARD Ph., JERETHIE R.J., PIERRARD P., 1967, Entropie, N° 16.

FRICKE R., KEEFER H.Z., 1949, Naturforsch 4 A, 76.

FRICKE R., LEONHARDT I., 1950, Naturnin, 37, 428.

FRIPIAT J.J., PENNEQUIN M., 1965, Bull. Soc. Chim. France.

GASTUCHE M.C., HERBILLON A., 1962, Bull. Soc. Chim. France, 1404/12.

GASTUCHE M.C., KIMPE C.D., 1961, Colloque Int. C.N.R.S., 105.

GAYER H.K., THOMPSON S.C., ZAJICEK O.T., 1958, Can. J. Chem., 36, 1268.

GRACE W.R., 1968, Brevet N° 3 352 636.

HACKERMAN N., WADE W.H., 1964, The Jor. of Phys. Chem., 6, 1592/94.

HAROLD D.B., SCHMIDT P.N., 1959, Jor. of chem. phys., 31, N° 6.

HATHAWAY J.C., SCHLANGER S.O., 1962, Nature, 196, 265.

HAUSCHILD U., 1963, Brevet Kalichemie Aktiengesellschaft. N° 1 344 763.

HELFFERICH F., 1962, Ion Exchange, Mc Graw Hill Comp.

HERBILLON A., GASTUCHE M.C., 1962, Bull. du Groupe Français des Argiles, 13, N° 8

HISASHI NOGAMI, et al, 1966, Chem. Pharm. Bull., 14, N° 3, 325/32.

HOSTACHE G., GUITTARD S., EYRAUD C., 1967, Bull. Soc. Chim. France, 1851/1855.

HOWARD P., ROBERTS A.L., 1953, Trans. Brit. Ceram. Soc., 52, 386/403.

JELLINEK M.H., FRANKUCHEN I., 1949, Indus. and Engineer. chemistry.

KANDYKIN Y.M., 1964, Kolloïd. Zhurnol, 26, N° 3.

KOHLSCÜTTER V., BEUTLER W., SPRENGER L., BERLIN M., 1931, Chim. Acta, 14, 3.

KOPACZEWSKI W., 1950, Bull. Soc. Chim. France, 149/158.

LANASPEZE P., EYRAUD C., 1960, Bull. Soc. Chim. France, 313/21.

LEONARD A., 1967, Rev. des quest. Scientifiques, 3, 398/417.

LEONARD E.F., 1965, Encycl. Chem. Technol. Znd. Ed., 7, 1/21.
LIPPENS B.C., 1961, Thèse, Tech. University Delft.
LIPPENS B.C., 1966, Chemisch Weekblad, 62, 336/339.
MARBOE E.C., BENTUR S., 1961, Silicates indus., 26, 389/99.
MICHEL M., PAPEE D., 1964, Brevet Pechiney Saint Gobain, N° 1 367 553.
MICHEL M., 1966, Brevet Pechiney Saint Gobain, N° 1 459 775.
MICHEL M., 1969, Péchiney Saint Gobain, Conf. Alumine, (notes inédites).
MODI H.J., FUERSTENAU O.W., 1956, Jor. of phys. Chem., 61, 640.
MORIMOTO T., 1965, Brevet SHOWA 40 - 2892.
NEWSOME J.W., et ol, 1960, A.L.C.O.A., Pittsburg, Tech Paper, 10.
OOMES L.E., DE BOER J.H., LIPPENS B.C., 1961,Proc. Intern. Symp. React. Solids, 317/20.
OOSTERHOMIT G.K., 1960, Acta. Cryst. 13, 932.
PAPEE, 1957, Péchiney (notes inédites).
PAPEE, TERTIAN, BIAIS, 1958, Bull. Soc. Chim., 1958, 25, 1301.
PARKS G.A., 1964, Chemical Reviews, 65, N° 2, 177/197.
PARDS G.A., 1967, Advan. in Chem. Series, 67.
PIERRARD P., 1966, Entropie, N° 8.
RICKLES R.N., 1967, Membranes Technology and Economics, Noyes Development Corporation.
ROTHBAUER R., ZIGAN F., O'DANIEL H., 1967, Zeitschrift fur Kristallographie, 125, 317/331.
SAALFELD M., 1960, N.Jb. Miner. Abh, 95, 1.
SAALFELD M., 1959, Z. Krist., 112, 88.
SCHMÄM M., 1946, Zeitsch. Naturforsch, 1, 323.
SHOSUZUKI, 1958, Kolloïd. Zhurnol, 156, 67/70.
SOUZASANTOS P., VALLEJO-FREIRE A., SOUZASANTOS H.L., 1953, Kolloïd 2, 133, 101.
STEINIKE U., 1965, Ztschr. für Anor. und Allgem. Chemie., 338.
TEWARI S.N., GHOSM S., 1952, Proc. Natl. Acad. Sci. India, Sect A 21, 41.
UNMACK A., 1951, Abstr. Second. Intern. Congress of Cristallographie (Stockholm).
WALL J.R.D., WOLFENDEN E.B., 1962, Nature, 196, 264.
WILLSTÄTTER R., KRAUT H., 1924, Ber 57 B, 1082.
WILLSTÄTTER R., KRAUT H., LOBINGER L., 1928, Ber, 61, 2280.
WISLICENUS H., 1908, Kolloïd.Z, 2, 11.
YOPPS J.A., FLIERSTENAU, 1964, Jor. of Coloid Science, 12, N° 1.